ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS R. FRESENIUS
L. FRESENIUS

104. BAND

MIT 36 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1936

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Seite

Bucherer, H. Th. und **Meier, F. W.,** Über den Einfluß des Fluors auf die Fällung der Phosphorsäure mittels Molybdänsäure 23

Cauer, H., Bestimmung des Jodes der Luft 161

Chirnoagà, Eugen, Vereinfachte Trennungs- und Nachweismethode für die Kationen der zweiten Gruppe 356

Clauberg, A. und **Behmenburg, P.,** Über die Bestimmung von Wolfram und Silicium in niedrig und hoch legierten Stählen mittels Perchlorsäure 245

Costeanu, Rodica N., Nachweis und Bestimmung von Gold mit Hilfe von mit reduzierenden Substanzen getränktem Filtrierpapier (mit 1 Abbildung) 351

Dehjo, W., Beitrag zum Nachweis von Aceton im Harn mit Nitro-p-phenylhydrazin und zur annähernden Bestimmung des Acetons (mit 3 Abbildungen) 417

Donau, J., Die Bestimmung des Goldes mit Umgehung des Treibverfahrens 257

Ficklen, J. B., Newell, I. L. und **Pike, N. R.,** Kritische Untersuchungen über organische Verbindungen als analytische Reagenzien. II. Cinchoninjodid als Reagens zur Bestimmung von Wismut . 30

Fischbeck, K. und **Neundeubel, L.,** Über die colorimetrische Bestimmung einiger aliphatischer Aldehyde (mit 6 Abbildungen) 81

Fischer, Joseph, Über die Bestimmung und den Nachweis des Fluor-Ions mit Lanthan 344

Fredholm, Hugo, Eine empfindliche Reaktion zum Nachweis von Kalium (mit 8 Abbildungen) 400

Goethals, C. A., Objektive colorimetrische Kupferbestimmungen (mit 5 Abbildungen) 170

Guzelj, L., Über die gravimetrische Bestimmung des Bleis als Bleichromat 107

Hackl, Oskar, Waschrohr für Gas-Analysen 359

Kilpi, S., Die Theorie des Titrierfehlers 390

Kolthoff, I. M., Mitfällen und Nachfällen. Altern von Niederschlägen 321

Komarowsky, A. S. und **Nasarenko, W. A.,** Über den Nachweis des Oxalat-Ions durch Entfärbung der Indigolösung nach N. A. Tananaeff und A. A. Budkewitsch 413

Lang, R. und **Gottlieb, St.,** Neue Wege zur oxydimetrischen Bestimmung von Molybdän (mit 2 Abbildungen) 1

Lewin, A. B., Volumetrische Bestimmung des Natriums 406

Mahr, C., Anorganische Komplexverbindungen in der analytischen Chemie IV. Nachweis und Bestimmung des Quecksilbers . . . 241

Mühlsteph, W., Fehlerquellen der Arsenbestimmung nach der Reaktion von Gutzeit auf Papierstreifen 333

Seite

Neuhaus, Fr. W., Über den Einfluß des Fluors auf die Fällung der Phosphorsäure mit Ammonmolybdat 416

Raichinstein, Z. und **Korobow, N.**, Neue Indikatoren zur direkten Titration von Wolframat mittels Bleinitrats 192

Ripan-Tilici, Raluca, Argentometrische Halogenid-, Rhodanid-, Selenocyanid- und Cyanattitrationen neben Cyaniden mit Adsorptionsindikatoren 16

Ripan-Tilici, Raluca, Die potentiometrische Bestimmung von Selenocyaniden neben Cyaniden 189

Schulek, E. und **Wolstadt, R.**, Die titrimetrische Bestimmung des Camphers (und des Hexetons) in Arzneigemischen 183

Simon, A. und **Reetz, Th.**, Über die Titration von Wasserstoffsuperoxyd neben Oxalsäure (Alkalioxalaten) 249

Spacu, G. und **Kuraš, M.**, Die Anwendung eines neuen Reagenses zur gravimetrischen Bestimmung einiger Metalle. III. Mitteilung: Die Bestimmung von Blei, Thallium, Wismut und Gold 88

Spacu, P., Eine gravimetrische Methode für die Bestimmung der Cerosalze 28

Spacu, P., Über die potentiometrische Bestimmung der Cerosalze mit Ferrocyanid 119

Steinhäuser, K. und **Ginsberg, H.**, Colorimetrische Eisenbestimmung mit Rhodaniden (mit 2 Abbildungen) 385

Szebellédy, L. und **Jónás, J.**, Potentiometrische Maßanalyse mit drei Elektrodenpaaren in Serienschaltung (mit 3 Abbildungen) . . . 271

Tananaeff, N. A. und **Tananajewa, Anna Wassiljewna**, Eine Spezialreaktion auf Zirkon 346

Trapp, H., Analytische Notizen 255

Wdowiszewski, H., Untersuchungen über die Bestimmung von Blei und Antimon in reinen Metallen und deren Legierungen 94

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. W. Dehio. L. Fresenius. A. Schleicher.

Photometrische Meßmethoden (E. J. Bowen. B. Lange. F. H. Cohen. R. L. Barrett) 34

Colorimetrie (M. Černý. K. Yamamoto und M. Abe. A. Castiglioni. F. Rothschild) 36

Indikatoren (H. R. Fleck, R. F. G. Holness und A. M. Ward. E. A. Guggenheim und T. D. Schindler. R. Uzel. M. N. Maruschkin. A. E. Porai-Koschitz und L. W. Tscherwinskaja) 38

Leitfähigkeitstitrationen (E. Michalski. J. Pieper. J. Harms und K. F. Jahr. O. Tomiček und J. Feldmann) 39

Literatur (Küster-Thiel. I. Koppel. Landolt-Börnstein. W. A. Roth und K. Scheel. R. Abegg. Fr. Auerbach. I. Koppel. W. Böttger. G. Jander und O. Pfundt. K. Šandera. J. Heyrovský. S. Glasstone und A. Hickling. R. W. Pohl. A. S. Eddington. M. v. Laue. R. Doczekal und H. Pitsch) 198

Seite

Qualitative und quantitative Spektralanalyse (H. Moritz. A. Cissarz und H. Moritz. P. Klinger, O. Schließmann und K. Zänker. O. Schließmann. F. L. Roach. G. S. Landsberg, S. L. Mandelstam und S. M. Raiski. F. Waibel. H. Esser, W. Eilender und A. Bungeroth. A. J. de Andrade Gouveia. G. Scheibe und A. Schöntag. Walther Gerlach. G. Scheibe, H. Hammerschmid und G. Limmer. R. Breckpot und A. Mewis. R. Breckpot. V. Gazzi. A. W. Petrey. H. Triché. P. Baschulin, A. Baskakow und A. Striganow. E. H. S. van Someren. D. M. Smith. Walther Gerlach und Else Riedl. A. Kljatschko. L. Amy. H. Schubert und K. Cruse. J. E. R. Winkler. M. Milbourn. H. W. Brownsdon und E. H. S. van Someren. C. St. Hitchen. G. Baiersdorf) 201

Optische Methoden (F. Müller und W. Dürichen. E. T. Bartholomew und E. C. Raby. Walther Gerlach, Else Riedl und W. Rollwagen) [mit 1 Abbildung] 278

Schwankungsfreie Erhitzungsvorrichtung (J. G. Nagatkin) . . . 280

Bestimmung von Beimengungen in Metallen auf röntgenographischem Wege (W. I. Archarow und P. N. Scharoiko) 281

Gasanalyse (J. G. M. Bullowa. D. J. Porter und D. S. Cryder. F. B. Varga und R. H. Newton. K. Bunte und W. Litterscheidt. F. Schuster. R. Graßberger und A. Luszczak. M. Shepherd. H. F. Görlacher. M. Jureček. L. S. Gregory. W. A. Cook und J. B. Ficklen. Y. Kauko, J. Carlberg und V. Mantere. M. L. Jean. S. Mihaéloff. A. Klemenc, R. Wechsberg und G. Wagner. E. Hofmann. O. Fischinger. R. Goubau und J. Eeckhout. H. Brückner und W. Gröbner. H. Brückner und A. Bloch. G. H. Damon. H. Kautsky und A. Hirsch. E. Briner und H. Paillard. Olga Waldbauer. R. Kraus. P. Woog, R. Sigwalt und J. de Saint-Mars) [mit 2 Abbildungen] 422

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. Dehio. W. Fischbach. L. Fresenius. W. Fresenius. P. Haas. W. M. Hartmann. O. Frhr. v. Lupin. K. Schröder.

Über einige neuere Methoden in der analytischen Chemie (G. G. Longinescu. Gabriela Chaborski) 40

Eine gemeinsame volumetrische Bestimmung von Chrom, Mangan und Vanadin in Stählen mit Diphenylamin als Indikator (C. S. Muchina und M. G. Solotarewa) 46

Phosphor und Vanadin (A. Travers und M. N. Lu. P. Duez. J. Daliétos. D. R. Davies und W. C. Davies) 48

Bestimmung kleiner Mengen Aluminium in eisenhaltigen Kupfer-Zinklegierungen (M. I. Schubin) 49

Schnellanalyse von Aluminiumlegierungen (I. J. Klinow und T. I. Arnold) 50

Zinn (I. L. Newell, J. B. Ficklen und L. S. Maxfield) . . . 52

Nachweis und Bestimmung des Eisens (J. V. Dubský und M. Kuraš. H. I. Schlesinger und H. B. van Valkenburgh. C. H. Liberalli) 52

Literatur (S. W. Souci. A. Rüdisüle. W. Böttger. R. Berg. L. W. Winkler) 122

Seite

Trennung der Kationen der zweiten analytischen Gruppe (G. L. Chaborski und E. Petrescu) 124

Nachweis von Wolfram, Molybdän, Titan und Vanadin (L. E. Porter) 124

Nachweis des Germaniums in der Zinkblende (G. Piccardi) . . . 126

Empfindlicher Nachweis von nichtmetallischen Verunreinigungen in Metallen (K. W. Fröhlich) 126

Alkalische Erden einschließlich Magnesium (M. Stschigol. S. A. Celsi. S. Augusti) 127

Alkalisulfide (D. Scagliarini und F. Monforte) 128

Neue Anwendungen des Quecksilbersulfatreagenses (G. Denigès) 128

Chrom, Vanadin (A. Ionesco-Matiu und S. Herscovici. Fr. L. Hahn. B. Lal Vaish und M. Prasad. A. Sconzo und L. Marsengo. M. Couture. J. Haslam und W. Murray. H. H. Willard und Philena Young. P. I. Chitarow. P. K. Kutschinski und H. W. Kalmykowa. S. M. Krolewetz. C. M. Johnson) 129

Arsen, Antimon (N. H. Furman. N. H. Furman und E. B. Wilson. W. G. Leeman. B. Park und E. J. Lewis. C. W. Anderson. Le Roy W. Mc Cay) 211

Legierungen (B. S. Evans) 214

Über die Fällung von basischen Bleisalzen und von Metallphosphaten (L. Cloutier. P. Jolibois) 217

Jodometrische Bestimmung von Kupfer (T. H. Whitehead und H. S. Miller) 219

Blei (B. Bogitch. D. W. Kent-Jones und C. W. Herd. J. R. Nicholls. J. H. Hamence) 220

Einfluß des p_H-Wertes auf Fällungen von Mg, Zn, Co, Ni, Cu und Mo in essigsaurer Lösung mit Oxychinolin (H. R. Fleck und A. M. Ward. R. Berg. W. Geilmann und F. Weibke) 221

Calcium (F. Alten, H. Weiland und E. Knippenberg. W. Jander und Erna Hoffmann. J. Konarzewski und W. Lukaszewicz. B. L. Clarke und L. A. Wooten) 224

Magnesium (L. La Rosa. C. Fr. Miller. Samuel G. Lasky. Frau L. Walter-Levy) 228

Neue Wege zur Scheidung der Erdalkali- und Alkali-Ionen (J. Kunz) 229

Literatur (A. A. Benedetti-Pichler und W. F. Spikes) 281

Anorganische Mikrochemie. Qualitative Analyse (E. M. Gerstenzang. A. A. Benedetti-Pichler und W. F. Spikes jun. L. Birckenbach und K. Kellermann. M. N. Short. Hellmut Fischer. A. Martini. A. Martini und B. Berisso. I. M. Korenman. S. Augusti. P. Krumholz. F. Feigl und L. Badian. E. Schmidt und E. Tornow. A. Tettamanzi. R. Willstätter und J. Piccard. A. Sá. J. Winckelmann. P. Rây und R. M. Ray. B. Steiger. K. A. Jensen und E. Ranke-Madsen. A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff. F. Feigl und H. Ballaban. F. Feigl und L. Weidenfeld. A. Quartaroli. F. Feigl, H. Kappelmacher und P. Krumholz. F. Feigl und R. Schwarz. W. N. Hirschel und J. A. Verhoeff. N. S. Poluektoff. S. Kühnel Hagen. M. T. Koslowsky und A. J. Penner. G. Denigès. F. Feigl und H. Molterer. E. M. Chamot und R. W. Brickenkamp. F. Demöff) 282

Seite

Schnellmethode zur Bestimmung des Schwefels in metallischem Eisen und eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Schwefel und Kohlenstoff (Z. I. Kardakowa) 299
Maßanalytische Bestimmung von Zink in Magnesiummetall und in Legierungen nach Art des „Elektron" (I. J. Gamzulow) . . . 301
Gravimetrische Bestimmung von Vanadin mit Ammonbenzoat und von Titan mit Tannin (F. M. Schemjakin) 301
Erdalkalien (E. R. Caley. E. M. Emmert. H. Bassett. Ch. N. Potschinok) 360
Wismut (C. Boy. Chemiker-Fachausschuss der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute. P. Farini. K. A. Jensen. E. W. Colbeck, S. W. Craven und W. Murray. L. C. Nickolls. C. O. Bannister und W. M. Doyle. F. J. Brislee. T. Yamamoto) 433
Barium (A. Romeo. G. W. Rabowsky. E. v. Drathen. E. Chauvenet und Avrard. E. J. King. Br. E. Marques) . . 437
Magnesium (M. Javillier und J. Lavollay. N. W. Komar und R. E. Kirillowa. J. C. Redmond. N. A. Tananaeff und P. S. Ssawtschenko. F. Alten, H. Weiland und B. Kurmies. L. C. Nickolls) 440
Arsen und Phosphor (P. A. Rowaan. L. B. Pett) 446

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

L. Fresenius. O. Frhr. v. Lupin.

Literatur (V. Grignard. P. Karrer. A. F. Holleman. A. Bertho und W. Grassmann. C. Oppenheimer) 144

1. Elementaranalyse.

Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege (I. M. Robertson und J. M. Shewan. M. Brissaud) 145
Bestimmung von Metallen in organischen Verbindungen (M. Burger. C. Stainier und L. Leclercq. J. Opicúska-Blauth) . . . 148
Stickstoff (D. Bach. D. Harris. A. Tettamanzi. R. A. Osborn und A. Krasnitz. E. Kahane und V. Stefanesco. E. Kahane und D. Brard) 149

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Bestimmung des Cyans und des Quecksilberoxycyanids (A. Angeletti) 150
Quantitative Bestimmung der Rhodangruppe in organischen Verbindungen (A. N. Pantschenko und G. S. Smirnow) 151
Colorimetrische Methode zur Analyse der Schwefelfarbstoffe (L. Belenky) 151
Nitroverbindungen (K. Lesničenko. I. W. Kulikow und S. W. Panowa. J. Thiele und G. Steimmig) 151
Beitrag zur titrimetrischen Bestimmung von Carbonylverbindungen mit Hilfe von Hydroxylaminchlorhydrat (R. E. Meyer) 152
Reaktionen von Terpenen mit Antimontrichlorid (V. E. Levine und E. Richman) 152
Oxydation des Äthers bei Gegenwart von Aktivkohle (P. Demougin und Landon. Landon. R. Neu. Noguès) 153
Nachweis des Äthylperoxyds (A. Castiglioni) 156
Quantitative Schnellanalyse von gewöhnlichen Carotinen (E. S. Miller. F. P. Zscheile jun., F. R. Hogness und T. F. Young. R. Willstätter und A. Stoll. R. Kuhn und E. Lederer) . 156

Seite

Organische Säuren (Henrietta S. Hayden. R. Rigamonti. O. L. Osburn, H. G. Wood und C. H. Werkman. C. Stainier und J. Massart. C. A. Mitchell. P. F. Underhill, F. I. Peterman und A. G. Krause. A. K. Anderson, A. H. Rouse und T. V. Letonoff. E. C. Dodds und E. J. Gallimore. D. D. van Slyke und J. Sendroy. F. Noto und F. Perciabosco. E. I. Ssotnikow. W. Altner. E. Emiliani) 364

Organische Säuren (G. D. Elsdon und A. Lees. G. Buogo. S. I. Rybin. H. Lieb und M. K. Zacherl. F. Girault. J. A. Collazo und A. S. Ruiz. Th. E. Friedemann und J. B. Graeser. Th. E. Friedemann und A. I. Kendall. Paget und Desodt. G. I. Ostroshinsskaja. A. Gutmann. A. Sacharow. C. Krauz und I. Stěpánek) 447

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio. L. Fresenius. R. Strohecker.

Tabak und Tabakrauch (P. Koenig und W. Dörr. R. Hofmann. Peter. I. Traube und K. Skumburdis. vitéz L. Nagy. vitéz L. Nagy und L. Barta. L. Barta und E. Toole. L. Barta. A. Wenusch. C. Pyriki. Th. B. Andreadis und E. J. Toole. N. H. Pizer. E. Tschebull. C. Coolhaas) [mit 1 Abbildung] 54

Colorimetrische Bestimmung kleiner Natriummengen in Brunnenwasser (K. L. Maljarow und T. Judenitsch) 61

Literatur (W. Weiß) 158

Prüfung der vergällten Salze (J. Prescher) 158

Die Bukettstoffe des Kirschwassers (H. Mohler und W. Hämmerle) 159

Nachweis von Roggenmehl in Weizenmehl (Th. von Fellenberg) 159

Vorkommen von Diacetyl in Milchprodukten (H. Mohler und E. Herzfeld) 160

Vorschläge zur Darstellung der Ergebnisse der Mineralwasseranalysen (G. Nussberger) 229

Über das Färben von holländischem Käse (P. Balavoine) . . . 231

Zusammenstellung der Reaktionen der in der Schweiz zum Färben von Lebensmitteln zugelassenen natürlichen organischen Farbstoffe (P. Ruggli, A. Stoll und O. Walker) 231

Untersuchung von Milch und Milchprodukten (D. O'Sullivan. H. Oestermann. P. S. Macmahon und L. N. Srivastava. J. R. Stubbs. V. Mainsbrecq. Vivario und Stainier. M. Schnetka. Th. Forgács. M. F. Bengen und E. Bohm. W. Plücker. M. Klimmer, H. Haupt und F. Borchers. A. I. Burstein und F. S. Frum. Orla-Jensen und M. O. Winther. H. Damen. H. A. Sirks. Th. v. Fellenberg) 453

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. W. Dehio. L. Fresenius. F. Neumüller.

Fette, Öle und Wachse (H. D. Murray, L. Ivanovszky. J. A. Radley. F. W. Power und E. S. Hauber. J. M. F. Leaper. D. Holde. M. Kehren. V. Boulez. C. Riess. H. N. Griffiths und T. P. Hilditch. St. v. Pilat und J. Sereda) 61

Seite

Polymerisationsprobe zur Beurteilung von Terpentinöl (H. I. Waterman, L. J. van der Hulst und E. B. Elsbach) . . . 70

Treibstoffe (B. Lampe. J. Formánek. W. R. Ormandy, T. W. M. Pond und W. R. Davies. J. C. Vlugter. G. G. Brown und C. A. Marschall. T. H. Rogers. W. H. Thomas. P. Dumanois. A. E. Becker und C. B. Kass) 70

Eine für Fabrikslaboratorien geeignete Methode der Fluorbestimmung in Gasen und Lösungen der Superphosphat-Industrie (E. N. Issakow) 73

Eine verkürzte Methode für Fabrikslaboratorien zur Untersuchung von Kalksteinen (N. W. Udowenko) 73

Neue colorimetrische Verfahren zur Bestimmung von toxisch wirkendem Aluminium in Böden (A. L. Potapow) 73

Glasuntersuchungen (G. Keppeler. O. G. Burch. R. G. Hunter) 74

Literatur (M. Sartori. H. Klumb. C. Ravenna. L. Ivanovzky. L. Ubbelohde) 233

Feste Brennstoffe (M. G. Schifrin. A. S. Jurowski. S. G. Aronow. M. E. London, A. P. Shadanowskaja, K. M. Gontscharenko und E. B. Berger. F. Špetl. A. van Ahlen. R. Kattwinkel. H. Brückner und W. Ludewig. H. Jentzsch. B. Vajagić. A. L. Godbert. W. J. Müller und E. Jandl. L. Sümegi. W. Ludewig) [mit 1 Abbildung] . . 234

Staubuntersuchung (G. R. Paranjpe und Y. G. Naik. M. Witte. J. W. Matthews und H. V. A. Briscoe) 238

Kontrolle der Ammoniak-Oxydation bei der Herstellung von Salpetersäure (S. Juschtschenko) 302

Mineralöl (G. Elteste. N. A. Orlow und A. S. Broun. M. Lerer. H. Hohenschutz. J. Formánek. B. Guthrie, R. Higgins und D. Morgan. B. M. Rybak. B. M. Rybak und I. Bljumin) 303

Seifen (A. D. Bauer und C. S. Ford. A. K. Church und J. H. Wilson. P. A. Popow. J. Davidsohn. G. Knigge. E. Walter. F. Wittka. J. Davidsohn und E. J. Better. K. Scheringa. Per Ekwall. H. Janistyn. P. Wulff. W. Poethke. W. Bleyberg und H. Lettner. J. W. Mc Bain und H. E. Martin. E. L. Lederer) 306

Standardmethoden der Sovjet-Union zur Untersuchung von Steinkohlen (A. P. Schachno) 316

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Über chemische und mikrochemische Untersuchungen der Sulfonalide (G. Denigès) 317

Fett und Vaselin (C. A. Rojahn und J. Haugg. E. Schweißinger. V. O. Schmatolla) 318

Bestimmung von Thymol in antiseptischen Flüssigkeiten (L. Hart) 319

Quecksilberbestimmung in verschiedenen Quecksilberverbindungen sowie in pharmazeutischen Quecksilbersalzen (A. Jonesco-Matiu und A. Popesco) 319

Bestimmung von Sympatol (E. Källström) 368

Ein neues Verfahren zur schnellen Bestimmung von Spuren Blei und Kupfer in organischen Substanzen in Gegenwart von Eisen (N. L. Allport und G. H. Skrimshire) 368

Seite

Chemisches Verhalten der α-Phenylchinolin-β-carbonsäure (Atophan) (J. A. Sánchez) 369

Die Reinigung des Paraldehyds und seine Prüfung nach dem D. A. B. VI (E. Schulek) 369

Reaktionen für Trichloräthylen als Anästheticum (H. L. Tschentke) 370

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

I. Abelin.

Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung von Phosphor in biologischen Materialien (L. Cannavò. A. Mistretta. R. H. A. Plimmer. J. Roche. N. Proskuriakoff und S. Temerin. S. Fiandaca. K. Scharrer. C. Urbach. Sture A. Siwe. F. Schaaf. C. P. Stewart und E. B. Hendry. G. Jogburg. S. Fiandaca und I. Capizzi. C. Bomskov. B. Norberg und T. Teorell. B. Norberg. S. Katsura, T. Hatakeyama und K. Tajima. D. Torrisi. Flatter. K. Lindenfeld. R. A. Mc Cance und E. M. Widdowson. A. Ionesco-Matiu und A. Popesco. Ruth E. L. Berggren) 371

Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung von Schwefel in biologischen Materialien (H. Toyoda und Sanji Kishi. E. Ollgaard. Z. Aszódi. A. Friedrich und E. Bauer. J. St. Lorant und F. Reimann) 458

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Fresenius.

Die Anwendung filtrierten ultravioletten Lichtes bei forensischen Untersuchungen (F. W. Martin) 75

Untersuchung von Tintenschriftspuren (F. J. Ward) 75

Zerstörung der organischen Substanz bei toxikologischen Untersuchungen (M. Duyster) [mit 1 Abbildung] 76

Toxikologischer Nachweis des Cers in Organen und Exkreten (C. Provinciali) 76

Blut (O. Schmidt. Julius Schmidt und W. Hinderer. L. Rosenthaler. M. Wagenaar) 77

Bestimmung des Alkohols in Blut und Urin (J. Peltzer. John Evans und A. O. Jones. H. W. Southgate und G. Carter. A. Heiduschka und E. Flotow. H. Kaiser und E. Wetzel) 78

Neue Wege zur oxydimetrischen Bestimmung von Molybdän.

I. Ein Vanadatverfahren.

Von

Rudolf Lang und **Stephan Gottlieb.**

[Eingegangen am 26. September 1935.]

Molybdän, das als Molybdat gelöst vorliegt, läßt sich nach folgendem Prinzip rasch bestimmen: Die Molybdatlösung wird innerhalb gewisser Grenzen der Salzsäurekonzentration mittels $SnCl_2$-Lösung, die man in geringem Überschuß anwendet, zu MoV-salz reduziert. Das Reduktionsmittel wird sodann durch Bromlösung und der Bromüberschuß schließlich durch Arsenitlösung beseitigt. MoV-salz, das bei diesen Operationen unverändert bleibt, kann nun mit Vanadatlösung unter Verwendung von Diphenylamin oder Diphenylamin-p-sulfosäure als Indikator titriert werden.

Der Schaffung dieser Methode lag der Leitgedanke zugrunde, ein einfaches, luftunempfindliches Verfahren zu finden, das gestattet, Molybdän möglichst selektiv zu bestimmen. In der Tat läßt sich nach dem angegebenen Prinzip das Molybdän auch in Gegenwart von verhältnismäßig großen Mengen der Metalle Pb, As, Sn, Cr, W und in Gegenwart von geringeren Mengen Cu und V bestimmen. Von Eisen muß das Molybdän zunächst stets abgetrennt werden.

Bei der Bearbeitung des Verfahrens ergab sich die Notwendigkeit, die Reduktion von Molybdat durch SnII-chlorid, ferner das Verhalten der niederen Oxydationsstufen des Molybdäns gegen Bromlösung näher zu prüfen. Die Untersuchung dieser Reaktionen führte zu der Erkenntnis, daß der durch SnII-chlorid zu erzielende Reduktionsgrad der Mo-Lösung vor allem von der Salzsäurekonzentration abhängt und daß die unter MoV liegenden Wertigkeitsstufen des Molybdäns durch Brom teilweise zu Molybdat oxydiert werden, während die Stufe MoV selbst unangegriffen bleibt. Es ist daher für die Methode von wesentlicher Bedeutung, eine Reduktion des Molybdäns unter die Stufe MoV zu vermeiden. Eine zu weit gehende Reduktion wird dadurch verhindert, daß man die Salzsäurekonzentration unter einer gewissen oberen Grenze hält.

Als Maßlösung entspricht allen Bedingungen des Verfahrens nur Vanadinsäure. Sie ist gegen Bromid und arsenige Säure auch bei hoher Konzentration derselben nicht merklich empfindlich.

1. Reduktion von Molybdat durch SnII-chloridlösung.

Diese Reaktion ist schon in ihrem äußeren Verlauf stark von der Salzsäurekonzentration abhängig. Versetzt man eine konzentriert salzsaure Molybdatlösung mit einer konzentriert salzsauren $SnCl_2$-Lösung, so erhält man augenblicklich eine grüne MoV-salzlösung, die durch einen Überschuß des Reduktionsmittels im Verlauf einiger Viertelstunden in eine ziegelrote MoIII-salzlösung übergeht. Schon bei mäßigem Verdünnen mit Wasser schlägt eine grüne MoV-chloridlösung nach Rostbraun und eine rote MoIII-chloridlösung nach Grün um. In verdünnt salzsaurer Lösung zeigen sich daher bei der Molybdatreduktion ganz andere Farbenübergänge, die zum Teil auch durch das Auftreten neuer labiler (Molybdänbraun) und stabiler (Molybdänblau) Zwischenstufen verursacht werden.

Molybdänbraun erhält man bei mittleren Salzsäurekonzentrationen als primäres Produkt der Reduktion. Es ist sehr unbeständig, die tief schwarzbraune Lösung nimmt rasch die hell rostbraune Farbe hydrolysierter MoV-salze an. Das Molybdänbraun gehört wahrscheinlich einer Oxydationsstufe an, die zwischen MoVI und MoV, keineswegs aber unter MoV liegt, denn auch wenn man die Reduktion in CO_2-Atmosphäre und mit einem großen $SnCl_2$-Überschuß vornimmt, den man der Molybdatlösung auf einmal zufügt, verschwindet die dunkle Färbung alsbald, um in die bleibende, rostbraune von MoV überzugehen.

Molybdänblau, das beständige MoVI-MoV-oxyd, bildet sich als erstes Reduktionsprodukt bei ganz schwacher Salzsäurekonzentration. Es wird von $SnCl_2$-Lösung nur sehr langsam weiter reduziert, selbst wenn man nachträglich stark ansäuert und erhitzt. Nach tagelanger Einwirkung von überschüssiger $SnCl_2$-Lösung geht es schließlich in rostbraunes MoV-salz über.

Nach diesen mehr oder weniger schon bekannten, qualitativen Feststellungen gingen wir dazu über, in quantitativen Versuchen den durch SnII-chlorid in Molybdatlösungen zu erzielenden Reduktionsgrad und die Art seiner Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration zu ermitteln.

Zu diesem Zweck verfuhren wir wie folgt: In zwei Versuchsreihen fügte man zu je 10 *ccm* 0,1 m-Na_2MoO_4-Lösung wachsende Mengen Salzsäure, ergänzte das Volumen mit Wasser auf 100 *ccm* und ließ immer 10 *ccm* einer 0,2 n-$SnCl_2$-Lösung, die im Liter 140 *ccm* konz. Salzsäure enthielt, einwirken. Alle Volumina wurden mittels Büretten, bezw. Pipetten abgemessen. Die Einwirkungsdauer betrug in der ersten Versuchsreihe 3, in der zweiten 15 Minuten. Dann entfernte man das überschüssige SnII-chlorid mittels $HgCl_2$-Lösung und bestimmte den Reduktionswert der erhaltenen Molybdänlösung gegen 0,1 n-Vanadatlösung.

Man ließ diese im Überschuß zufließen, gab einige *ccm* Phosphorsäure zu und titrierte potentiometrisch mit 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung zurück[1]).

Die Versuchsergebnisse sind in der Abb. 1 veranschaulicht. Der gefundene Reduktionswert ist in *ccm* 0,1 n-Vanadatlösung als Funktion der Salzsäurekonzentration dargestellt, und zwar entspricht die voll gezeichnete Kurve dem nach 3 Minuten und die gestrichelte Kurve dem nach 15 Minuten erreichten Reduktionswert. Der geringe Gehalt der $SnCl_2$-Lösung an Salzsäure wurde in den Abszissenwerten vernachlässigt. Beide Kurven können durch Verschiebung längs der Abszisse ungefähr zur Deckung gebracht werden, sind daher praktisch identisch. Sie zeigen, daß die Reduktionsstufe MoV einen ausgeprägten Haltepunkt hinsichtlich der Wirkung sowohl der Salzsäurekonzentration als auch der Zeit darstellt. In dem Konzentrationsbereich von 10—15 Vol% Salzsäure der gestrichelten und von 15—20% der vollen Kurve geht die Reduktion genau bis zur Stufe MoV. Mit der Entfernung von diesen Aciditätsgrenzen wächst auch die Änderung des Reduktionswertes.

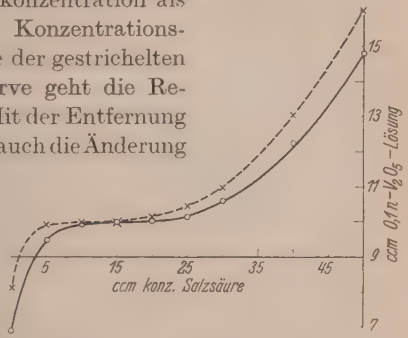


Abb. 1.

Die Beziehung zwischen der Zunahme der Salzsäurekonzentration und der des Reduktionswertes unterhalb der Stufe MoV ist sehr angenähert durch die Gleichung einer Parabel wiederzugeben. Sieht man die Kurvenpunkte in 15, bezw. 20 als die Scheitelpunkte von Parabeln und gleichzeitig als den Ursprung des Koordinatensystems an, dann gilt für den rechten Ast der gestrichelten Kurve gut

$$x^2 = 2\,p\,y,$$

was durch die Konstanz des Ausdruckes

$$\frac{x^2}{y} = 2\,p = \text{konst.}$$

geprüft werden kann. Für die titrimetrisch bestimmten Kurvenpunkte ( ) erhält man so:

Gestrichelte Kurve.			Volle Kurve.		
(20)	$\frac{1}{0{,}13} = 7{,}692$	gute Konstanz	(25)	$\frac{1}{0{,}19} = 5{,}263$	Gang der Konstanten
(25)	$\frac{4}{0{.}48} = 8{,}333$		(30)	$\frac{4}{0{,}60} = 6{,}667$	
(30)	$\frac{9}{0{,}99} = 9{,}091$		(40)	$\frac{1{,}6}{2{,}23} = 7{,}175$	
(40)	$\frac{25}{3{,}03} = 8{,}251$		(50)	$\frac{36}{4{,}79} = 7{,}515$	
(50)	$\frac{49}{6.07} = 8{,}113$				

[1]) Über die Bereitung und Einstellung der Molybdat-, Vanadat- und Ferrolösung siehe die Abschnitte 3. Arbeitsvorschrift und 4. Beleganalysen.

Bei der vollen Kurve ergibt die Rechnung einen Gang der Konstanten. Es gilt für die volle Kurve besser die Beziehung

$$x^2 = 2\,p\,(y - 0{,}05\,x),$$

wie die befriedigendere Konstanz des Ausdruckes

$$\frac{x^2}{y - 0{,}05\,x} = \text{konst.}$$

erkennen läßt:

Volle Kurve.

(25) $\quad \frac{1}{0{,}14} = 7{,}143$

(30) $\quad \frac{4}{0{,}5} = 8{,}000$

(40) $\quad \frac{16}{2{,}03} = 7{,}882$

(50) $\quad \frac{36}{4{,}49} = 8{,}018$

Die Wirkung der Zeit auf den Reduktionswert zeigt sich darin, daß die Ordinatenabschnitte zwischen beiden Kurven mit der Entfernung von dem gemeinsamen Kurvenpunkte in 15 wachsen. Unterhalb der Stufe Mo V nimmt die Wirkung der Zeit unter sonst gleichen Verhältnisse sehr angenähert linear mit der Salzsäurekonzentration zu. Dies folgt aus der mathematisch leicht zu beweisenden Tatsache, daß die Ordinatenabschnitte zwischen den Ästen zweier gleicher, wie in Abb. 1 (S. 3) gegeneinander verschobener Parabeln um den gleichen Betrag verschieden sind, wenn man Ordinaten gleichen Abstandes wählt.

Diese Verhältnisse haben eine gewisse Bedeutung für den Fall, daß man bei der Reduktion von Molybdat einen größeren $SnCl_2$-Überschuß längere Zeit einwirken lassen muß, wie z. B. in Gegenwart von Wolfram, bezw. von Fluorid (siehe später). Von diesem Fall abgesehen, läßt sich die Reduktion zu Mo V meist glatt in der Weise vornehmen, daß die salzsaure Molybdatlösung anteilweise mit der $SnCl_2$-Lösung versetzt wird. Das Ende der Reduktion ist daran zu erkennen, daß an der Einfallsstelle des Sn II-chlorids keine Dunkelfärbung von Molybdänbraun mehr auftritt.

2. Verhalten reduzierter Molybdatlösungen gegen Brom.

a) Mit $SnCl_2$ reduzierte Mo VI-Lösung.

Wir untersuchten zunächst in zwei Versuchsreihen, die analog den früheren angesetzt wurden, die Einwirkung von Brom auf mit $SnCl_2$ reduzierte Molybdatlösungen. Je 10 *ccm* 0,1 m-Na_2MoO_4-Lösung versetzte man mit steigenden Mengen Salzsäure und verdünnte auf 100 *ccm*. Nach 3, bezw. 15 Minuten währender Einwirkung von 10 *ccm* der 0,2 n-$SnCl_2$-Lösung fügte man 10 *ccm* 0,2 n-Bromlösung (im Liter 16 *g* Br und 120 *g* KBr enthaltend) und gleich danach 10 *ccm* 0,3 n-As_2O_3-Lösung hinzu. Sodann trug man einige Gramm Natriumfluorid ein, ließ 0,1 n-Vanadatlösung im Überschuß zufließen und titrierte na h Zusatz von 3 Tropfen 1%iger Diphenylaminlösung mit 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung zurück.

Die Ergebnisse enthält Abb. 2. Voll gezeichnet ist wieder die Kurve, die sich auf die Reduktionswirkung von $SnCl_2$ nach 3 Minuten bezieht, gestrichelt die Kurve nach 15 Minuten währender Einwirkung. Die Abszissen bedeuten wie früher Vol.-% Salzsäure, die Ordinaten die zum Titrieren verbrauchten *ccm* 0,1 n-Vanadatlösung, welche hier dem durch Brom nicht oxydierten Anteil des reduzierten Molybdats entsprechen. Bei Vergleich mit Abb. 1 (S. 3) ergibt sich, daß die voll gezeichnete Kurve bis zur Ordinate im Punkt 20 und die gestrichelte Kurve bis zur Ordinate im Punkt 15 identisch sind. Das heißt, das Brom hat auf die Stufe MoV und auf etwa vorhandenes Molybdänblau nicht eingewirkt. Die erwähnten Punkte liegen bei Abb. 1 in der Kurvenwende, in Abb. 2 dagegen gehören sie dem Maximum an. An Stelle des steilen Kurvenanstieges rechts von diesen Punkten in Abb. 1 tritt ein allmählicherer Abfall in Abb. 2. Dies bedeutet, daß die unter MoV liegenden Mo-Stufen durch Brom teilweise zu MoVI oxydiert wurden.

Um festzustellen, ob die Salzsäurekonzentration auf den Oxydationsvorgang für sich von Einfluß ist, haben wir in weiteren Versuchen die Reduktion bei einer 45%igen HCl-Konzentration vorgenommen, vor dem Zufügen der Bromlösung jedoch auf das 3fache Volumen verdünnt, so daß das Brom bei einer nur 15%igen Salzsäurekonzentration zur Einwirkung gelangte. Die Titration ergab die gleichen Unterwerte, die erhalten wurden, wenn die Oxydation mit Brom auch bei 45% HCl bewerkstelligt wurde. Die Oxydationswirkung des Broms ist daher nicht merklich von der Salzsäurekonzentration, sondern nur von dem Vorhandensein unter MoV liegender Molybdänstufen abhängig.

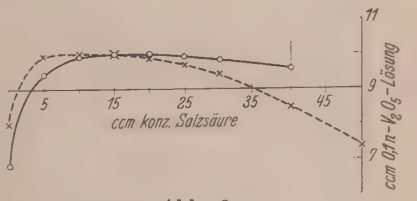


Abb. 2.

Diese Wirkung ist entweder durch die Annahme zu erklären, daß das Brom die Stufen MoIII, bezw. MoIV[1]) direkt zu Molybdat oxydiert, oder durch die wahrscheinlich zutreffendere Annahme, daß bei dieser Oxydation die Stufe MoV wohl durchlaufen wird, wobei aber MoV in statu nascendi den Charakter eines labilen Zwischenstoffes besitzt, der durch Brom leicht oxydiert werden kann. Die Nichtangreifbarkeit schon fertig vorliegender MoV-Lösungen durch Brom beruht aber keineswegs auf einer entsprechend einseitigen Gleichgewichtslage, es ist im Gegenteil die Lage des Gleichgewichtes

$$2\,MoV + Br_2 \rightleftarrows 2\,MoVI + 2\,Br' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

[1]) Die Existenz der Stufe MoIV in saurer Lösung ist, wenn man von dem beständigen, komplexen MoIV-cyanid absieht, nicht sichergestellt. Vergl. R. Abegg, Handbuch der Anorganischen Chemie IV, 1. Abt., 2. Hälfte, S. 522 (1921).

unter den früheren Versuchsbedingungen eine praktisch ganz rechtsseitige. Nur, wenn Molybdänsäure auf konzentrierte Bromwasserstoffsäure einwirkt, scheidet sich Brom in geringem Umfang aus, liegt das Gleichgewicht ein wenig links. Das passive Verhalten von Brom gegen MoV-Lösungen ist demnach nur als eine Verzögerungserscheinung im Ablauf der Reaktion (1) ⟶ anzusehen. Bei erhöhter Temperatur verläuft dieser Vorgang tatsächlich rasch quantitativ.

Durch die folgenden, in Tab. I angeführten Versuche zeigen wir, daß man es in der Hand hat, selbst bei länger dauernder Einwirkung von Brom die Reaktion (1) ⟶ völlig zu unterbinden, wenn man bei Zimmertemperatur arbeitet. Wir reduzierten wieder je 10 *ccm* 0,1 m-Na_2MoO_4-Lösung, die wir immer mit 15 *ccm* konz. Salzsäure und 75 *ccm* Wasser versetzt hatten, mit 10 *ccm* 0,2 n-$SnCl_2$-Lösung. Bei den Versuchen Nr. 5 und 6 wurde Kaliumbromid hinzugefügt. Nach 3 Minuten gossen wir 40 *ccm* bromidfreies 0,1 n-Bromwasser zu und ließen einige Zeit einwirken. Den Bromüberschuß, der in allen Versuchen etwa 30 *ccm* 0,1 n-Lösung betrug, beseitigten wir mittels arseniger Säure, fügten Natriumfluorid hinzu und titrierten wie früher mit 0,1 n-Vanadat- und Ferrosulfatlösung.

Tabelle I.

Versuch Nr.	Angewendet 0,1 m-Na_2MoO_4-Lösung	Zugesetzt KBr	Einwirkungsdauer der Br-Lösung	Verbraucht 0,1 n-		Gefunden 0,1 m-Na_2MoO_4-Lösung
				NH_4VO_3-Lösung	$FeSO_4$-Lösung	
	ccm	*g*	Minuten	*ccm*		*ccm*
1	10	—	$^1/_2$	12	2,02	9,98
2	10	—	1	12	2,37	9,63
3	10	—	2	12	2,51	9,49
4	10	—	5	12	2,95	9,05
5	10	5	5	12	1,99	10,01
6	10	10	5	12	2,00	10,00

Aus diesen Versuchen ist zu entnehmen, daß bromidfreie Bromlösung mit der Einwirkungszeit sehr merklich wachsende MoV-Mengen oxydiert. In bromidhaltiger Lösung dagegen bleibt auch nach 5 Minuten MoV unangegriffen (Versuche Nr. 5 und 6). Die verzögernde Wirkung des Alkalibromids auf den Oxydationsvorgang ist zu erklären erstens durch die Verminderung der wirksamen Bromkonzentration infolge der Bildung des komplexen Ions Br_3', zweitens mit der Begünstigung der Gegenreaktion (1) ⟵ durch Br'-Ion. Bei der Analyse wird man demnach nur bromidhaltige Bromlösung verwenden.

b) Im Cd-Reduktor reduzierte MoVI-Lösung.

Die Reduktion einer sauren MoVI-Lösung im Cd-Reduktor nach W. D. Treadwell[1]) führt bei Luftausschluß quantitativ zur Stufe MoIII. Bei der Bromierung dieser Reduktionsstufe war zu erwarten, daß im größten Ausmaß MoVI gebildet würde, da ja der Umfang der Oxydation zu MoVI durch Brom mit dem Sinken des Reduktionswertes unter die Stufe MoV zunimmt. Diese Erwartung wurde durch den Versuch bestätigt, sofern es sich um salzsaure Lösungen handelte. Wir reduzierten je 10 *ccm* 0.1 m-Na_2MoO_4-Lösung, die wir mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuert, gegebenenfalls mit Natriumchlorid versetzt und auf 50 *ccm* verdünnt hatten, im Cd-Reduktor, ließen 20 *ccm* der KBr-haltigen 0.2 Br-Lösung auf einmal auf die reduzierte Lösung einwirken, entfernten den Bromüberschuß mit arseniger Säure und titrierten nach Zugabe von Natriumfluorid, wie früher mit 0.1 n-Vanadat- und Ferrosulfatlösung. Die Tab. II enthält die Versuchsdaten.

Tabelle II.

Versuch Nr.	Angewendet: 0.1 m-Na_2MoO_4-Lösung	Angewendet: HCl D 1.19	Angewendet: H_2SO_4 konz.	Angewendet: NaCl	Einwirkungsdauer der Br-Lösung	Verbraucht: 0.1 n-NH_4VO_3-Lösung	Verbraucht: 0.1 n-$FeSO_4$-Lösung	Gefunden reduzierte Mo-Lösung
	ccm			*g*	Minuten	*ccm*		*ccm*
7	10	10	–	—	3	12	4,95	7,05
8	10	15	—	—	3	12	4,63	7,37
9	10	—	5	—	3	12	0,60	11,40
10	10	—	5		5	12	0.94	11.06
11	10	—	5	—	15	12	1,12	10,88
12	10	—	10	—	20	12	1,54	10,46
13	10		5	5	5	12	1.99	10.01
14	10	—	10	10	5	12	2,44	9,56

Die Versuche Nr. 7 und 8 zeigen, daß in salzsaurer Lösung bei 3 Minuten langer Einwirkung des Broms etwa 70% des MoIII zu der Stufe MoV, der Rest zu der Stufe MoVI oxydiert wurde. Anders in schwefelsaurer Lösung, hier verläuft die Oxydation viel langsamer. Aus den Versuchen Nr. 9 bis 12 geht hervor, daß selbst bei 20 Minuten Reaktionszeit die Stufe MoV noch nicht quantitativ zu erreichen war, die Lösung somit noch niedrigere Oxydationsstufen des Molybdäns enthielt. In schwefelsaurer, chloridhaltiger Lösung wurde etwa quantitativ die Stufe MoV gebildet (Versuch Nr. 13) oder diese Stufe etwas überschritten (Versuch Nr. 14). In allen Versuchen war der Bromüberschuß angenähert

[1]) Helv. Chimica Acta 4, 551 (1921).

gleich und hinreichend groß, um die Stufe MoVI quantitativ bilden zu können.

Es erhebt sich noch die Frage, ob es nicht möglich ist, die niederen Mo-Stufen in salzsaurer Lösung durch tropfenweisen Zusatz von Br-Lösung genau zur Stufe MoV zu oxydieren. Versuche zeigten, daß dies zwar sehr angenähert gelingt, da ja die hierfür erforderliche rasche Gleichgewichtseinstellung

$$\mathrm{Mo^{III} + 2\ Mo^{VI} = 3\ Mo^{V}}$$

besteht, daß aber immerhin, um die Reaktion zu Ende zu bringen, ein geringer Bromüberschuß erforderlich ist, der die Bildung einer geringen, bleibenden Menge MoVI bewirkt[1]).

Zusammengefaßt zeigen die Versuche dieses Abschnittes, daß es nicht sicher gelingt, die niederen Mo-Stufen durch Bromlösung bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ zu MoV zu oxydieren. Die Reduktion mit unedlen Metallen kommt daher für unsere Methode keinesfalls in Betracht.

3. Arbeitsvorschrift zur Molybdänbestimmung.

a) Restmethode.

Erforderliche Lösungen.

1. $SnCl_2$-Lösung etwa 0,2 n; 25 *g* krystallisiertes SnII-chlorid werden in 170 *ccm* konz. Salzsäure gelöst; die Lösung wird auf 1 *l* verdünnt.

2. Br-Lösung etwa 0,2 n, 16 *g* Br und 120 *g* KBr im Liter enthaltend.

3. As_2O_3-Lösung etwa 0,3 n, 15 *g* As_2O_3 und 10 *g* Na_2CO_3 im Liter enthaltend.

4. 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung, 28 *g* krystallisiertes FeII-sulfat und 5—10 *ccm* konz. Schwefelsäure im Liter enthaltend. Die Lösung ist gegen $K_2Cr_2O_7$ zu stellen.

5. 0,1 n-NH_4VO_3-Lösung; 12—14 *g* NH_4VO_3 werden mit 80 *ccm* halbkonzentrierter Schwefelsäure gut verrieben, und mit Wasser auf 1 *l* verdünnt. Nach einigem Stehen löst sich alles klar auf, die Lösung ist dann gebrauchsfertig. Sie wird gegen die Ferrosulfatlösung gestellt.

6. Diphenylaminlösung, 1 *g* $(C_6H_5)_2NH$ in 100 *ccm* sirupöser Phosphorsäure enthaltend. Gegebenenfalls eine 1%ige wäßrige Lösung von Diphenylamin-p-sulfosäure.

Ausführung der Bestimmung.

100 *ccm* der neutralen oder gegen Methylorange neutralisierten Molybdatlösung versetzt man mit 15—20 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19)

[1]) Nach B. Stehlík, Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 4, 418 (1932) ist die Oxydation von Mo^{III} zu Mo^{V} in heißer, (1:1) salzsaurer Lösung mit Ce^{IV}-sulfat- oder Permanganatlösung potentiometrisch gut zu verfolgen. Vergl. auch P. Klinger, E. Stengel und W. Koch, Arch. f. Eisenhüttenwesen 8, 433 (1934/35).

und anteilweise unter Umschwenken mit der $SnCl_2$-Lösung, bis an deren Einfallsstelle keine schwarzbraune Färbung mehr auftritt. Sicherheitshalber gibt man noch eine geringe Menge von der Zinnlösung zu und spült kurz nach. Nun versetzt man mit Bromlösung (etwa so viel, als man $SnCl_2$-Lösung gebraucht hat, mindestens aber 5 *ccm*) und nach kurzem Umschwenken mit einem gleichen Volumen der Arsenitlösung. Nach Zugabe von 2 *g* Natriumfluorid oder Ammoniumbifluorid und 3 Tropfen Diphenylaminlösung (gegebenenfalls in voroxydierter Form) läßt man 0,1 n-Vanadatlösung einfließen, bis die Farbe der Lösung von Braun über Grün und Hellblau nach Tiefblau bis Violett wechselt. Nun titriert man mit 0,1 n-Ferrosulfatlösung bis zu dem scharfen Farbenumschlag nach Grün zurück.

Bemerkungen.

Zur Reduktion soll keine wesentlich konzentriertere und stärker salzsaure $SnCl_2$-Lösung, als vorgeschrieben, benutzt werden, da sonst eine zu weit gehende Reduktion stattfinden kann. Die Salzsäurekonzentration von 170 *ccm* Salzsäure (D 1,19) auf 1 *l* ist etwas größer als bei der $SnCl_2$-Lösung der früheren Reduktionsversuche. Wie die späteren Beleganalysen zeigen, liegt das Maximum der Mo-Werte bei der Salzsäurekonzentration von etwa 13—17% in der zu reduzierenden Lösung, wenn man die oben vorgeschriebene $SnCl_2$-Lösung verwendet.

Es ist zweckmäßig, den Wirkungswert der Bromlösung sowohl gegen die $SnCl_2$- als auch gegen die As_2O_3-Lösung zu kontrollieren, was nur in ganz roher Weise zu geschehen braucht.

Die Zugabe des Fluorids hat den Zweck, die glatte Rücktitration mit der Ferrolösung zu gewährleisten. Nimmt man anstatt Alkalifluorid sirupöse Phosphorsäure, wie dies im allgemeinen bei anderen Titrationen dieser Art zulässig ist, dann läuft man Gefahr — wenigstens bei Vorhandensein größerer Mo-Mengen — keinen Endpunkt zu erhalten. Der erste überschüssige Tropfen der Ferrolösung kann nämlich Reduktion des Molybdats zu Molybdänblau bewirken. Es geht alsdann das Diphenylaminblau in Molybdänblau über, und es findet im Titrationsende kein erkennbarer Farbenwechsel statt. Fluorid verhindert diese Störung, auch wenn große Mo-Mengen bestimmt werden. Gebraucht man wesentlich mehr als 2 *g* NaF, dann muß man beim Rücktitrieren noch Salzsäure zufügen, um eine deutliche Blaufärbung des Indikators zu erzielen (bei 4 *g* NaF 10 *ccm* konz. Salzsäure).

Die Vanadatlösung kann auch durch Auflösen des käuflichen Vanadinsäureanhydrids in Sodalösung oder durch Schmelzen von geglühtem Vanadinpentoxyd mit Natriumcarbonat und Lösen in Wasser bereitet werden. Anstatt Kaliumbichromat als Ursubstanz zu verwenden, stellt man die Vanadatlösung gegebenenfalls direkt auf Elektrolyteisen oder, was am zweckmäßigsten ist, auf reines, umsublimiertes Molybdäntrioxyd.

Die Titrationen sind noch mit 0,02—0,01 n-Lösungen ausführbar. Es ist empfehlenswert, besonders beim Titrieren mit stark verdünnten Lösungen, durch Verwendung des voroxydierten[1]) Indikators die Indikatorkorrektur[2]) praktisch auszuschalten. Zur Voroxydation mischt man 3 Tropfen des Indikators mit 2 *ccm* Salzsäure (1:1), 1 *ccm* 0,1 n-Vanadatlösung, ganz wenig Natriumfluorid und titriert mit der verdünnten Ferrolösung bis zum Farbumschlag. Das Ganze setzt man sodann der Probe als Indikator zu.

Wir haben unsere Resultate zuerst durch Resttitration gewonnen. Die direkte Titration von MoV mit Diphenylamin als Indikator gelang uns nur über den Umweg des Zusatzes von FeIII-salz. Es zeigte sich dann später, daß die von L. A. Sarver und I. M. Kolthoff[3]) für die Oxydimetrie als Indikator empfohlene Diphenylamin-p-sulfosäure gute Dienste leistet, um den Endpunkt bei der direkten Titration von MoV-salz mit Vanadat festzustellen. Folgende Vorschrift hat sich bewährt.

b) Direkte Titration.

Ausführung.

Man arbeitet zunächst, wie für die Restmethode angegeben. Nach Zugabe der arsenigen Säure titriert man ohne Indikator mit der Vanadatlösung, bis die Flüssigkeit fast rein blau erscheint. Nun fügt man den voroxydierten Indikator zu, wartet das Gelblichwerden der Lösung ab und titriert tropfenweise in langsamem Zeitmaß bis zum Farbenwechsel nach Rötlichviolett. Der Zusatz von Fluorid fällt bei diesem Verfahren weg[4]).

Die Voroxydation des Indikators führt man wie folgt aus. Zu 6 Tropfen der 1%igen, wäßrigen Lösung von Diphenylamin-p-sulfosäure gibt man 2 *ccm* 5 n-Schwefelsäure (nicht Salzsäure), 2—3 *ccm* 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$- und 3 *ccm* der obigen Arsenitlösung. Nach einigen Sekunden ist das Bichromat reduziert und das Lösungsgemisch rötlichviolett geworden. Das Ganze wird nun zu der MoV-Lösung gefügt.

Bemerkungen.

Man kann den so präparierten Indikator auch gleich zu Beginn der Titration zusetzen, es ist dann aber nicht so gut zu beobachten, wann man in die Nähe des Endpunktes gelangt. Der nicht voroxydierte Indikator ist für die direkte Titration unbrauchbar, da er zu langsam mit Vanadinsäure reagiert. Der voroxydierte Indikator setzt sich mit Vanadat

---

[1]) Vergl. R. Lang und F. Kurtz, diese Ztschrft. **86**, 288 (1931). — [2]) Sie beträgt für 3 Tropfen des Indikators etwa 0,07 *ccm* 0,1 n-Lösung, welcher Betrag von der verbrauchten Vanadatlösung in Abzug zu bringen ist. — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 2902, 2906 (1931); vergl. diese Ztschrft. **93**, 366 (1933). — [4]) In Gegenwart von Wolfram muß jedoch Fluorid anwesend sein.

zwar rascher ins Gleichgewicht, sein Funktionieren beruht aber darauf, daß die Vanadinsäure auch gegen Ende der Oxydation mit dem Indikatorgrün langsamer reagiert als mit dem MoV-salz. Dieses reduziert nämlich in unmittelbarer Nähe des Endpunktes das Indikatorviolett äußerst langsam. Wenn das Indikatorviolett schon gebildet würde, ehe alles MoV-salz oxydiert ist, dann wäre eine direkte Titration in der beschriebenen Art nicht möglich und man müßte alsdann den Umweg über den Zusatz von FeIII-salz wählen.

Bei der direkten Titration mit 0,02 n-Vanadatlösung ist ein deutlicher Endpunkt nicht mehr zu erhalten. Der Geübte kann jedoch auch noch mit einer so verdünnten Maßlösung brauchbare Ergebnisse erzielen, wenn zur Feststellung des Endpunktes eine Vergleichslösung herangezogen wird. Zum Vergleich kann ganz einfach eine Lösung des voroxydierten Indikators dienen, die man wie beschrieben bereitet, dann außerdem mit 1 Tropfen $SnCl_2$-Lösung versetzt und auf das Volumen der zu titrierenden Lösung gebracht hat. Im Endpunkt weicht der Farbton der titrierten Lösung deutlich gegen die gelbgrüne Vergleichslösung ab.

4. Beleganalysen.

Man bereitete eine genau 0,1 m-Lösung von Na_2MoO_4. Zu diesem Zweck wurde Kahlbaums Molybdänsäure „salpetersäure- und ammoniakfrei" durch Sublimation gereinigt, von dem gereinigten Produkt das Äquivalentgewicht, das sind genau 14,4 *g*, in ein wenig mehr als der berechneten Menge Ätznatron gelöst und die Lösung zum Liter aufgefüllt.

Tabelle III.

Angewendet 0,1 m-Na_2MoO_4-Lösung	Verbraucht 0,1 n-NH_4VO_3-Lösung	Verbraucht 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung	Gefunden 0,1 m-Na_2MoO_4-Lösung	Unterschied vom Sollwert
ccm	*ccm*		*ccm*	*ccm*
5	7,20	2,18	5,02	+ 0,02
10	11,60	1,60	10,00	± 0,00
20	21,83	1,82	20,01	+ 0,01
25	28,45	3,50	24,95	— 0,05
30	31,68	1,72	29,96	— 0,04
40	42,17	2,14	40,03	+ 0,03

Die in Tab. III zusammengestellten Analysen führte man gemäß der Vorschrift für die Restmethode aus. Die abpipettierten, auf 100 *ccm* verdünnten Proben wurden immer mit 17 *ccm* konz. Salzsäure angesäuert. Als Indikator verwendete man Diphenylamin, das wie beschrieben, voroxydiert wurde. Die einzelnen Versuche zeigen Abweichungen bis zu 0,05 *ccm* vom Sollwert.

Die Tab. IV enthält Versuche mit wachsendem Zusatz von Salzsäure zu der auf 100 *ccm* verdünnten Molybdatprobe. Die maximalen, richtigen Werte liegen bei dem Gehalt von 13 bis 16,6 Vol.-% konz. Salzsäure der Lösung.

Tabelle IV.

Angewendet 0,1 m-Na_2MoO_4-Lösung	Salzsäure (D 1,19)		Verbraucht		Gefunden 0,1 m-Na_2MoO_4-Lösung	Unterschied vom Sollwert
ccm	*ccm*	das sind Vol.-% in der Lösung	0,1 n-NH_4VO_3-Lösung	0,1 n-$FeSO_4$-Lösung	*ccm*	*ccm*
			ccm			
20	10	9,1	23,56	3,90	19,66	— 0,34
20	15	13,0	24,03	4,02	20,01	+ 0,01
20	17	14,5	22,95	2,95	20,00	± 0,00
20	20	16,6	24,00	4,01	19,99	— 0,01
20	25	20,0	23,85	4,02	19,83	— 0,17
20	30	23,1	23,23	2,65	19,58	— 0,42

In weiteren Versuchen wurden Direkttitrationen nach der Vorschrift b) ausgeführt. Man verbrauchte z. B. für 10, 20, 25, 30 *ccm* der Molybdatlösung 9,99, 20,02, 25,01, 29,97 *ccm* 0,1 n-Vanadatlösung, in guter Übereinstimmung mit der Theorie.

Nicht unerwähnt sollen Blindversuche sein, die zeigen, daß Vanadat mit Bromid und Arsenit unter den Bedingungen der Analyse nicht reagieren. Ein Lösungsgemisch von 10 *g* KBr, 2 *g* NaF, 20 *ccm* 0,3 n-As_2O_3-Lösung und 20 *ccm* konz. Salzsäure verdünnte man auf 150 *ccm*, ließ 20 *ccm* 0,1 n-Vanadatlösung einfließen und titrierte mit Ferrolösung potentiometrisch. Verbraucht wurden in wiederholten Versuchen stets 20 *ccm* 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung. Die Vanadatlösung konnte somit weder mit Bromid noch mit Arsenit reagiert haben. Nach H. Ditz und F. Bardach[1]) oxydiert Vanadinsäure Bromid nur in konzentriert salzsaurer Lösung mit erheblicherer Geschwindigkeit. Unter den Bedingungen der Analyse ist übrigens die Bromid- und Vanadatkonzentration erheblich geringer als bei den Blindversuchen.

5. Einfluß fremder Stoffe.

a) Nichtmetalle.

Geringe Mengen (0,1—0,2 *g*) Alkalisulfat, -phosphat oder -fluorid stören das Verfahren nicht. Steigende Mengen dieser Salze bewirken in wachsendem Maße die Neigung zur Bildung von Molybdänblau bei der Reduktion, wenn nicht weit mehr Salzsäure vorhanden ist als erforderlich, um die betreffende schwächere Säure ganz in Freiheit zu setzen. Molybdat,

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **93**, 97 (1915); vergl. diese Ztschrft. **61**, 244 (1922).

in einem Lösungsgemisch mit unbekannten Mengen von Salzen schwächerer Säuren, läßt sich daher nach der entwickelten Methode nicht sicher zu MoV-salz reduzieren und darum auch nicht genau bestimmen.

Ist eine schwächere, freie Säure in größerer Menge oder eine größere bekannte Menge des Salzes einer solchen zugegen, dann läßt sich die Salzsäuremenge leicht entsprechend bemessen, um einerseits die Bildung von Molybdänblau und andererseits eine Überreduktion zu vermeiden. Doch ist zu beachten, daß Säuren wie Phosphorsäure oder Flußsäure den Ablauf der Molybdatreduktion stark verzögern. Man ist in diesen Fällen gezwungen, einen $SnCl_2$-Überschuß längere Zeit einwirken zu lassen, um vollständige Reduktion zu erzielen. Beispielsweise sei angegeben, daß 10 *ccm* 0.1 n-Na_2MoO_4-Lösung in Gegenwart von 5 *ccm* sirupöser Phosphorsäure und 20 *ccm* konz. Salzsäure bei einem Volumen von 120 *ccm* durch 15 *ccm* 0.2 n-$SnCl_2$-Lösung erst nach 15 Minuten vollständig zu MoV-salz reduziert waren und sodann wie oben genau titrimetrisch bestimmt werden konnten. Ähnlich waren 10 *ccm* 0.1 n-Na_2MoO_4-Lösung in Gegenwart von 2 *g* NaF, 20 *ccm* konz. Salzsäure usw. erst nach 10–15 Minuten und 20 *ccm* Molybdatlösung unter den gleichen Bedingungen erst nach 25 Minuten reduziert und titrimetrisch bestimmbar. Freie Schwefelsäure neben Salzsäure wirkt nicht verzögernd auf die Reduktion.

Es ist nicht zu befürchten, daß auch bei längerer Einwirkung des SnII-chlorids die Reduktion bis unter die Stufe MoV führt, wenn größere Mengen H_3PO_4 oder NaF anwesend sind. Denn diese verzögern schon die Reduktion von MoVI und wahrscheinlich noch mehr die Weiterreduktion von MoV. Theoretisch gesehen, bewirken offenbar H_3PO_4 oder NaF eine Vergrößerung des Parameters der Parabeln in Abb. 1 (S. 3).

b) Metalle.

Die Anwesenheit von Ionen der Metalle Pb, Cr, As, Sn, auch in größerer Menge, stört nicht, wie dies ja vorausgesehen werden konnte. Anders ist dies bei Metall-Ionen, die durch die Behandlung mit $SnCl_2$- und Br-Lösung einen Reduktionsgrad erlangen, in welchem sie selbst durch Vanadat oxydierbar sind oder in welchem sie den Reduktionsgrad der Molybdänlösung verändern.

Eisen.

FeIII-salz und Molybdat werden im salzsauren Lösungsgemisch durch SnII-chlorid zu FeII- bezw. MoV-salz reduziert. Bei der nachfolgenden Bromierung wird FeII-salz wieder quantitativ reoxydiert. Da nun in salzsaurer Lösung das Gleichgewicht (2)

$$\mathrm{FeIII} + \mathrm{MoV} \rightleftarrows \mathrm{FeII} + \mathrm{MoVI} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

fast vollständig rechts liegt, wird bei der Bromierung in Gegenwart von Fe-Salz auch MoV-salz quantitativ zu Molybdat oxydiert. Man kann

allerdings durch Zusatz von H_3PO_4 oder NaF vor der Bromierung die Lage des Gleichgewichtes (2) weit nach links verlegen, eine völlige Unterbindung der Reaktion (2) $\longrightarrow$ gelingt jedoch nicht. Nur sehr geringe Mengen Fe, höchstens etwa 3 *mg*, gestatten die Molybdänbestimmung, wenn man schon vor der Bromierung 3—4 *g* NaF zufügt, damit hernach $Fe^{\cdots}$-Ion komplex gebunden wird.

Kupfer.

In Gegenwart von viel Cu-Salz ist das Ende der Molybdatreduktion nicht so gut zu beobachten, wie in Cu-freier Lösung. Denn ein Teil des SnII-chlorids wird zur Reduktion des CuII-salzes verbraucht, die gleichzeitig neben der des Molybdats verläuft. Bei Ausbleiben der Dunkelfärbung während der Reduktion fügt man daher noch einen größeren Überschuß von $SnCl_2$-Lösung hinzu, um das Molybdat sicher quantitativ zu reduzieren. Bei der Bromierung wird nur CuI-salz augenblicklich reoxydiert. Da die Lage des Gleichgewichtes (3)

$$CuII + MoV \rightleftarrows CuI + MoVI \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

weit links ist, wird, wenn nicht zu große Cu-Mengen vorliegen und wenn Brom nicht zu lange einwirkt, durch dieses kein MoV oxydiert. Es gelang uns, 0,2 *g* Mo neben 0,03 *g* Cu genau zu bestimmen. Die Bestimmung der gleichen Mo-Menge neben 0,15 *g* Cu ergab einen Minderverbrauch von 0,10-bis 0,15 *ccm* 0,1 n-Vanadatlösung, selbst als wir die Arsenitlösung unmittelbar nach der Bromlösung zur Anwendung brachten. Die Anwendbarkeit des Verfahrens in Gegenwart von geringeren Kupfermengen ist wichtig wegen der katalytischen Verwendbarkeit von Cu-Salz bei der Mo-Bestimmung neben Vanadin und Wolfram.

Vanadin.

Vanadylsalz wird in verdünnter Lösung von SnII-chlorid nicht reduziert. In Gegenwart von MoV-salz, das katalytisch wirkt, wird, wie W. Trzebiatowski[1]) festgestellt hat, VanadinIV-salz durch SnII-chlorid zu VanadinIII-salz reduziert. Unter den Bedingungen unserer Methode ist diese Reduktion zwar keine sehr weitgehende, da aber bei der nachfolgenden Bromierung das VanadinIII-salz nur sehr langsam wieder reoxydiert wird, wird der größte Teil desselben bei der Titration mit Vanadat miterfaßt, so daß man Überwerte für das Molybdän erhält. Wir verbrauchten z. B. um 0,6 *ccm* 0,1 n-Vanadatlösung zu viel, als wir 0,2 *g* Mo neben 0,04 *g* Vanadin bestimmten.

Einen guten Katalysator, der eine praktisch augenblickliche Oxydation von VanadinIII-salz zu VanadinIV-salz durch Brom veranlaßt, fanden wir in geringen Mengen Cu-Salz. Die eben erwähnte Analyse, unter Zusatz von 2 Tropfen einer 0,5 m-$CuSO_4$-Lösung vor der Bromierung ausgeführt, ergab jedoch in wiederholten Versuchen einen Minder-

[1]) Diese Ztschrft. **82**, 45 (1930).

verbrauch von 0.3 bis 0.4 *ccm* 0.1 n-Vanadatlösung. Dieser erklärt sich wiederum gleichgewichtschemisch. Das gewöhnlich links liegende Gleichgewicht (4)

$$VIV + MoV \rightleftarrows VIII + MoVI \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

erfahrt unter der Wirkung von Brom und Cu-Salz sehr rasch eine Verschiebung nach rechts, da ja VIII- zu VIV-salz oxydiert wird. Größere Mengen Molybdän sind daher nach dieser Methode neben größeren Mengen Vanadin nicht bestimmbar. Gute Werte erhielten wir, als wir 0.02 *g* Mo neben 0.01 *g* V unter Anwendung der Cu-Salzkatalyse bestimmten. Der Minderverbrauch verschwand dann, oder er hielt sich in den Grenzen der allgemeinen Titrierfehler.

Wolfram.

Die Bestimmung von 0.1 bis 0.2 *g* Mo neben Wolfram bis zu 0.6 *g* W gelingt nach folgender Vorschrift: Das Lösungsgemisch des Alkalimolybdats und Alkaliwolframats versetzt man mit 2 *g* NaF, 20 *ccm* konz. Salzsäure und verdünnt auf 120 *ccm*. Nach dem Klarwerden der Lösung fügt man 15 bis 20 *ccm* 0.2 n-$SnCl_2$-Lösung auf einmal hinzu und läßt bei Mengen bis 0.1 *g* Mo 15 Minuten, bei Mengen bis 0.2 *g* Mo 25 Minuten stehen. Sodann gibt man 2—3 Tropfen einer etwa 0.5 m-$CuSO_4$-Lösung und 20—25 *ccm* Bromlösung zu. Nach kurzem Umschwenken entfernt man den Bromüberschuß mit Arsenit, fügt noch 2 *g* NaF, 10 *ccm* konz. Salzsäure, dann 3 Tropfen Diphenylaminlösung zu und schreitet zur Titration mit Vanadat und Ferrosulfat. Man kann auch, wie früher beschrieben, direkt titrieren, wobei voroxydierte Diphenylamin-p-sulfosäure als Indikator anzuwenden ist. In diesem Fall fällt der neuerliche Zusatz von NaF und Salzsäure fort.

Hierzu wäre zu bemerken: Versucht man die Wolframsäure anstatt mit NaF, mit Phosphor- oder Arsensäure in Lösung zu halten, dann fällt während der Reduktion Wolframblau, das auch Molybdänsalz mit niederreißt, in schwer löslicher Form aus und die Probe ist verloren. Die Menge von 2 *g* NaF soll ziemlich genau eingehalten, jedenfalls aber nicht wesentlich überschritten werden, da bei mehr NaF eine längere Reduktionsdauer erforderlich ist. Ist viel Wolfram zugegen, dann nimmt die Lösung bei der Reduktion zunächst eine tief weinrote Färbung an, die allmählich abklingt und schließlich in eine etwas schmutzig braune Tönung übergeht, herrührend von MoV-salz und etwas löslichem Wolframblau. Mit abnehmender Wolframmenge werden diese Färbungen weniger intensiv. Das Wolframblau wird durch Brom unter der katalytischen Wirkung von Cu-Salz augenblicklich zu Wolframat oxydiert. Man kann das Cu-Salz auch weglassen, muß dann aber den Bromüberschuß größer machen, um rasche Oxydation zu erzielen. Die Diphenylaminblauindikation erleidet durch das Wolfram wegen der vorhandenen großen Menge NaF keinerlei Beeinträchtigung.

Bei Analysen nach dieser Vorschrift erhielten wir Abweichungen von 0,00 bis 0,05 *ccm* 0,1 n-Lösung vom Sollwert. Analysensubstanz waren Gemische von Na_2MoO_4, enthaltend 0,1—0,23 *g* Mo mit Na_2WO_4, enthaltend 0,3 bis etwas über 0,6 *g* W. Das Verfahren wird wahrscheinlich auch bei noch höherem Wolframgehalt anwendbar sein. Nur wird man alsdann die Fluoridmenge vermehren und damit die Reduktionsdauer verlängern müssen.

Die titrimetrische Bestimmbarkeit des Molybdäns neben Wolfram ist bemerkenswert, weil bisher andere maßanalytische Verfahren ohne vorangegangene Trennung des Molybdäns vom Wolfram nicht zum Ziel geführt haben.

Brünn, Institut für analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Argentometrische Halogenid-, Rhodanid-, Selenocyanid- und Cyanattitrationen neben Cyaniden mit Adsorptionsindikatoren.

Von

Raluca Ripan-Tilici.

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität Cluj, Rumänien.

[Eingegangen am 28. September 1935.]

Gewöhnlich wird die Bestimmung dieser Reaktionsmischung so ausgeführt, daß das Cyanid in einer Probe nach der klassischen Methode zuerst titriert wird. Nachher fällt man mit einem Überschuß von $AgNO_3$-Lösung das Halogenid oder das Pseudohalogenid und das Cyanid aus. Der Überschuß der $AgNO_3$-Lösung wird mit KSCN-Lösung nach Volhard bestimmt, nachdem die Silbersalze abfiltriert sind. Diese Filtration ist deshalb notwendig, weil das Silbersalz einer schwachen Säure — CNH — die Titrierung des Überschusses der $AgNO_3$-Lösung mit dem Salze einer stärkeren Säure — HSCN — unmöglich macht.

Der Gebrauch eines Adsorptionsindikators würde in diesem Falle den Vorteil bieten, daß die Titration in derselben Probe ausgeführt wird, ohne daß man eine zweite Lösung benutzt und ohne daß eine Filtration nötig wäre. Zugleich wiese die Methode die Genauigkeit auf, die für Adsorptionsindikatoren charakteristisch ist.

Selbstverständlich ist es notwendig, daß der Indikator von keinem der anwesenden Silbersalze wesentlich stärker adsorbiert wird als von den Cyan-Ionen.

Mit dieser Eigenschaft wird der Indikator in diesem System mit zwei Komponenten wie im Fall eines einfachen Systems reagieren. Der

Farbumschlag findet statt, wenn der Indikator von den Silbersalzen adsorbiert wird, nachdem diese quantitativ ausgefällt sind, und entspricht dem Äquivalenzpunkt des letzten anwesenden Ions.

In dieser Weise reagiert das Fluorescein, mit welchem also diese Trennung ausgeführt wird. Dieser Indikator wird nämlich vom Silberhalogenid oder Silberpseudohalogenid nicht stärker adsorbiert als von dem anwesenden Cyan-Ion. Infolgedessen findet der Farbenumschlag nach der Ausfällung des Silbercyanids statt, da das Fluorescein von den Silbersalzen nur nach der Ausfällung aller anwesenden Ionen adsorbiert wird. Es verhält sich also gerade entgegengesetzt dem selektiven Indikator Dijodfluorescein, mit welchem K. Fayans und H. Wolff[1]) die Jodide in Gegenwart der Chloride bestimmt haben, da der Indikator in diesem Falle von dem zuerst ausgeschiedenen Silberjodid stärker adsorbiert wird wie von dem anwesenden Chlor-Ion, was einen Farbenumschlag nach der Ausfällung der Jod-Ionen bewirkt, während die Chlor-Ionen sich noch alle in der Lösung befinden.

Um diese von mir vorgeschlagene Trennung gut ausführen zu können, muß man verschiedene Bedingungen erfüllt haben. Einige haben einen allgemeinen Charakter, andere sind dem jeweiligen Fall angepaßt.

Die als Reagens benutzte $AgNO_3$-Lösung und die zu analysierende Lösung sollen eine mittlere Konzentration haben; 0,1—0,05 m für das Reagens und 0,05—0,01 m für die zur Analyse gelangende Lösung. Diese Konzentrationen eignen sich für Titrationen mit Adsorptionsindikatoren; in konzentrierteren Lösungen findet die Koagulation vor dem Äquivalenzpunkt statt, was die Titration stören würde.

Eine zu große Konzentration verhindert das Auflösen des zuerst ausgefällten Silbersalzes im Überschuß des Cyanids; man müßte warten, was die Titration verzögern würde.

Eine in dieser Weise innerhalb einer längeren Zeit ausgeführte Titration bringt noch einen anderen Nachteil mit sich. Die Adsorptionsindikatoren für die Silbersalze sind bekanntlich auch optische Sensibilisatoren, deshalb würde durch die während einer längeren Zeit eintretende Schwärzung also der Endpunkt an Empfindlichkeit verlieren.

Ausführung der Methode.

Das Prinzip, auf welchem diese abgeänderten Methoden beruhen, ist folgendes: Zuerst wird das Cyanid nach Liebig titriert. Die Gegenwart der Halogenide oder Pseudohalogenide begünstigt das Erscheinen der Opalescenz. Während dieser Titration befindet sich der Erlenmeyerkolben, der die zu analysierende Mischung enthält, auf einem schwarzen, matten Papier (20 × 12 *cm*). Nach dem Auftreten der Opalescenz wird das schwarze Papier durch ein weißes ersetzt.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **137**, 232 (1924); vergl. diese Ztschrft. **70**, 388, 395 (1927).

Zu der Lösung gibt man 2 Tropfen einer 2%igen alkoholischen Fluoresceinlösung und fährt mit dem Zusatz der $AgNO_3$-Lösung fort. Der Gang der Titration ist derselbe wie im Fall eines einzigen Komponenten.

Das zuerst ausgeschiedene Silberhalogenid oder Pseudohalogenid adsorbiert die anwesenden Ionen stärker als die Indikator-Ionen. Auch im Fall dieser Trennung wie auch im Fall einer einfachen Titration entspricht der Farbenumschlag des Niederschlages genau dem Äquivalenzpunkt der in Lösung befindlichen Ionen. Der Endpunkt ist scharf, denn der Umschlag wird durch eine doppelte Adsorption bewirkt.

Der Vorteil der so ausgeführten Trennung besteht in der Genauigkeit, die den Adsorptionsindikatoren eigen ist, und in dem Umstand, daß die Trennung mit einer $AgNO_3$-Lösung ausgeführt wird, ohne Filtrationen und Volumenmessungen, welche immer mit Versuchsfehlern verbunden sind.

Wenn eine Lösung mehrere Komponenten enthält, wird einerseits das Cyanid, andererseits die Summe der anderen Komponenten bestimmt. Nur im Fall eines selektiven Indikators — wenn also von einem der anwesenden Salze der Indikator stärker adsorbiert wird als die anderen Ionen — könnten die verschiedenen Komponenten einzeln bestimmt werden.

Im folgenden gebe ich die speziellen Arbeitsbedingungen für die verschiedenen Fälle.

1. Chlor neben Cyan.

Die im allgemeinen Teil vorgeschriebene Konzentration der Lösungen wird auch in diesem speziellen Fall der Bestimmung des Chlors neben Cyan beibehalten.

Zu der in einem Erlenmeyerkolben befindlichen Lösung (20—25 *ccm*) wird die $AgNO_3$-Lösung tropfenweise und unter Umrühren zugesetzt. Gegen Ende des ersten Endpunktes — Bildung einer Opalescenz, dann der Umwandlung des Cyanides in $[Ag(CN)_2]'$ — wird das Reagens immer langsamer zugesetzt; man rührt um und wartet bis die Trübung nicht mehr verschwindet, was genau dem Endpunkt entspricht. Nach dem Ablesen der für diese Äquivalenz benutzten Anzahl *ccm* setzt man 2 Tropfen Fluorescein-Lösung zu und setzt die Titration so fort, daß der Erlenmeyerkolben mit schwarzem Papier gegen Licht geschützt ist. Das Reagens wird tropfenweise und unter leichtem Schütteln zugefügt, ein stärkeres Durchschütteln würde ein zu frühzeitiges Zusammenballen der zuerst ausgeschiedenen Silbersalze bewirken. Sobald durch Zusatz eines Tropfens $AgNO_3$-Lösung die rote Farbe in der ganzen Masse erscheint, wird das schwarze Papier fortgenommen. Die letzten Tropfen des Reagenses werden im vollen Tageslicht zugesetzt. Der

Endpunkt der Titration ist scharf, der ganze Niederschlag erscheint rosa gefärbt und die Lösung klärt sich.

Tabelle I.[1])

Genommen		0,1 m-$AgNO_3$-Lösung gebraucht		KCl %		KCN %	
KCl *g*	KCN *g*	für den ersten Punkt *ccm*	für den zweiten Punkt *ccm*	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
0,05931	0,0359	2,70	13,35	99,94	99,89	97,94	97,60
0,05931	0,0359	2,70	13,35	99,94	—	97,94	—
0,0773	0,0646	4,85	20,05	99,83	—	97,76	—
0,0773	0,0646	4,85	20,05	99,83	—	97,76	—
0,0773	0,0646	4,85	20,05	99,83	—	97,76	—
0,11595	0,0969	7,27	30,02	99,55	—	97,70	—
0,11595	0,0969	7,27	30,02	99,55	—	97,70	—
0,1546	0,1292	9,70	40,10	99,83	—	97,76	—
0,1546	0,1292	9,70	40,10	99,83	—	97,76	—

2. Jod neben Cyan.

Auch in diesem Fall werden während der Titration dieselben Vorsichtsmaßregeln zur Vermeidung des Tageslichtes getroffen. Das Reagens wird tropfenweise unter starkem Durchschütteln zugesetzt während des

Tabelle II.

Genommen		0,1 m-$AgNO_3$-Lösung gebraucht		KJ %		KCN %	
KJ *g*	KCN *g*	für den ersten Punkt *ccm*	für den zweiten Punkt *ccm*	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
0,055895	0,03460	2,60	8,56	99,80	99,70	97,85	97,60
0,055895	0,03460	2,60	8,56	99,80	—	97,85	—
0,07486	0,03496	2,625	9,75	99,80	—	97,78	—
0,07486	0,03496	2,625	9,75	99,80	—	97,78	—
0,09830	0,0645	4,825	15,55	99,65	—	97,41	—
0,09830	0,0645	4,825	15,55	99,65	—	97,41	—
0,1497	0,06992	5,25	19,50	99,81	—	97,77	—
0,1497	0,06992	5,25	19,50	99,81	—	97,77	—
0,1966	0,1290	9,65	31,10	99,65	—	97,41	—
0,1966	0,1290	9,65	31,10	99,65	—	97,41	—

[1]) Zu dieser und allen folgenden Tabellen ist zu bemerken, daß die zur Untersuchung benutzten Stoffe nicht ganz rein waren. Ihr Gehalt ist nach den klassischen Methoden bestimmt und in den Spalten „berechnet" eingesetzt worden. So steht dort nicht $100^0{}_0$ sondern z. B. 99,89 und $97{,}60^0{}_0$.

ersten Teiles der Titration, unter schwachem während des zweiten Teiles. Vor dem Ablesen des ersten Endpunktes muß ein wenig abgewartet werden, denn die klare Lösung trübt sich, wenn der Endpunkt erreicht ist. Der zweite Punkt, der der vollständigen Ausfällung des Cyanides und Jodides entspricht, ist scharf und genau, wenn die Schwärzung durch das Tageslicht vermieden wird.

3. Brom neben Cyan.

Von Anfang an wird das Reagens tropfenweise und unter starkem Durchschütteln zugesetzt, das Ablesen des ersten Punktes ist genau. Da das Silberbromid durch den anwesenden Indikator sehr empfindlich wird, muß das Tageslicht ganz vermieden werden, der Erlenmeyerkolben wird also während der zweiten Titration mit schwarzem Papier gegen das Tageslicht geschützt. Während der zweiten Titration wird gelinde durchgeschüttelt, um die Adsorption zu verhindern, aber nicht zu stark, denn ein starkes Schütteln würde ein Zusammenballen der Fällungsmasse und eine Verminderung seiner Oberfläche bewirken.

Tabelle III.

Genommen		0,1 m-$AgNO_3$-Lösung gebraucht		KBr %		KCN %	
KBr *g*	KCN *g*	für den ersten Punkt *ccm*	für den zweiten Punkt *ccm*	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
0,05660	0,03139	2,35	9,45	99,88	99,87	97,49	97,60
0,05660	0,03139	2,35	9,45	99,88	—	97,49	—
0,05660	0,03139	2,35	9,45	99,88	—	97,49	—
0,1132	0,06278	4,70	18,90	99,88	—	97,49	—
0,1132	0,06278	4,70	18,90	99,88	—	97,49	—
0,1698	0,09417	7,075	28,375	99,71	—	97,84	—
0,1698	0,09417	7,075	28,375	99,71	—	97,84	—
0,1698	0,09417	7,075	28,375	99,71	—	97,84	—

4. Selenocyan neben Cyan.

Diese Bestimmung hat vor den anderen den Vorteil, daß die Titration durch das Tageslicht nicht gestört wird, wenn $AgNO_3$ nicht im Überschuß vorhanden ist. Die Bestimmung wird also ohne den Schutz durch schwarzes Papier ausgeführt. Auch in diesem Fall, wie in dem vorherigen wird durch das Reagens zuerst das lösliche Salz $[Ag(CN)_2]K$ gebildet, in der zweiten Phase wird das Silberselenocyanid gefällt, und nur in der dritten Phase wird das Komplex $[Ag(CN)_2]'$ durch Ag-Ionen zersetzt und das ganze Cyan als Silbercyanid ausgefällt.

Kurz vor dem Ablesen des ersten Punktes muß abgewartet werden, denn die klare Lösung trübt sich nach einigen Sekunden. Wenn diese

Vorsichtsmaßregel eingehalten wird, gelingt das Ablesen des ersten Punktes gut.

Man fährt mit dem Zusatz des Silbernitrats weiter fort, es bildet sich das krystallinische seidige Silberselenocyanid (AgSeCN), dann folgt die Ausfällung von AgCN, der Niederschlag verändert sich, ohne sich jedoch zusammenzuballen, bis der Endpunkt erreicht ist, der durch einen scharfen Farbenumschlag des Indikators angegeben wird.

Tabelle IV.

Genommen		0,1 m-$AgNO_3$-Lösung gebraucht		KSeCN %		KCN %	
KSeCN *g*	KCN *g*	für den ersten Punkt *ccm*	für den zweiten Punkt *ccm*	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
0,04129	0,02527	1,875	6,45	94,36	94,36	96,62	96,70
0,04129	0,02527	1,875	6,45	94,36	—	96,62	—
0,06193	0,03790	2,813	9,676	94,37	—	96,65	—
0,06193	0,03790	2,813	9,675	94,35	—	96,65	—
0,06193	0,03790	2,813	9,676	94,37	—	96,65	—
0,08258	0,05054	3,750	12,90	94,36	—	96,62	—
0,08258	0,05054	3,750	12,90	94,36	—	96,62	—
0,08258	0,05054	3,750	12,90	94,36	—	96,62	—

5. Rhodan neben Cyan.

Auch in diesem Fall ist die Titration sehr genau, sowohl für den ersten wie für den zweiten Punkt. Da der Einfluß des Tageslichtes klein ist, wird die Bestimmung ohne schwarzes Papier ausgeführt.

Tabelle V.

Genommen		0,1 m-$AgNO_3$-Lösung gebraucht		KCN %		KSCN %	
KSCN *g*	KCN *g*	für den ersten Punkt *ccm*	für den zweiten Punkt *ccm*	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
0,02022	0,03240	2,42	6,92	97,26	97,30	99,95	100
0,02022	0,03240	2,42	6,92	97,26	—	99,95	—
0,02022	0,03240	2,42	6,92	97,26	—	99,95	—
0,04044	0,0648	4,84	13,84	97,24	—	99,95	100
0,04044	0,0648	4,84	13,84	97,24	—	99,95	—
0,04044	0,0648	4,84	13,84	97,24	—	99,95	—
0,03033	0,0486	3,63	10,38	97,26	—	99,93	100
0,03033	0,0486	3,63	10,38	97,26	—	99,93	—
0,04044	0,03240	2,42	9,00	97,26	—	99,95	100
0,04044	0,03240	2,42	9,00	97,26	—	99,95	—

6. Cyanat neben Cyan.

Dies ist der einzige Fall, in welchem das Silbercyanid zuerst vollständig ausfällt, wie in dem Fall, wenn das Cyan-Ion allein bestimmt wird. Erst nachher fällt das Silbercyanat aus, wie es auch bei der konduktometrischen Bestimmung einer solchen Reaktionsmischung gezeigt wurde[1]).

Diese Methode ist in bezug auf den letzten Endpunkt am wenigsten genau. Um die Genauigkeit zu erhöhen, arbeitet man mit einer viel konzentrierteren Silbernitratlösung.

Bei dieser Mischung, sowie auch wenn das Cyanat allein titriert wird, färbt sich der Niederschlag schwach rosa, bevor der letzte Äquivalenzpunkt eintritt.

Der Endpunkt wird durch eine intensiv rote Färbung des Niederschlages angegeben. Da die Adsorptionsfähigkeit beim Silbercyanid stärker ist als bei Silbercyanat, so ist der Umschlag doch so, daß er die quantitative Ausfällung der Silbersalze genau angibt.

Bemerkung. Zur Kontrolle wurden die zu den zu untersuchenden Lösungen verwendeten Salze einzeln analysiert.

Die beiden Lösungen wurden jeweils abgemessen.

Tabelle VI.

Genommen		0,8 m-$AgNO_3$-Lösung gebraucht		KCNO %		KCN %	
KCNO *g*	KCN *g*	für den ersten Punkt *ccm*	für den zweiten Punkt *ccm*	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
0,0505	0,06646	0,62	1,99	96,35	96,40	97,19	97,30
0,0505	0,06646	0,62	1,99	96,35	—	97,19	—
0,0505	0,06646	0,62	1,99	96,35	—	97,19	—
0,0555	0,07310	0,682	2,985	96,35	—	97,18	—
0,0555	0,07310	0,682	2,985	96,35	—	97,18	—
0,0555	0,07310	0,682	2,985	96,35	—	97,18	—
0,06699	0,0499	0,467	1,929	96,37	—	97,49	—
0,06699	0,0499	0,467	1,929	96,37	—	97,49	—
0,06699	0,0499	0,467	1,929	96,37	—	97,49	—

[1]) Diese Ztschrft. **99**, 415 (1934).

Über den Einfluß des Fluors auf die Fällung der Phosphorsäure mittels Molybdänsäure.

Von

Hans Th. Bucherer und **F. W. Meier.**

Mitteilung aus dem Chem.-techn. Laboratorium der Technischen Hochschule München.

[Eingegangen am 13. November 1935.]

Bei der quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure mittels der von uns empfohlenen Filtrationsmethode unter Anwendung von Oxin-Molybdat[1]) traten eigenartige, zunächst nicht erklärliche Abweichungen auf, als salzsäurelösliche Mischdünger, bestehend aus Diammoniumphosphat, Harnstoff, Kaliumphosphat und Kaliumchlorid, zur Anwendung gelangten. Es war dies um so auffälliger, als die Fällung der Phosphorsäure durch die Gegenwart anderer Elemente, wie sie in den natürlichen und künstlichen Düngemitteln oder bei der Metall- und Mineralanalyse vorkommen, nach unseren früheren Untersuchungen nicht beeinflußt wird[2]), so daß die Genauigkeit der Bestimmung keine Beeinträchtigung erfährt.

Wir hielten es trotzdem für angezeigt, die durch ihr anormales Verhalten auffallenden Düngerproben — und zwar handelte es sich um verschiedene künstliche Mischdünger — auf ihre Verunreinigungen zu untersuchen. Dabei fiel uns bei der Prüfung auf vorhandene Verunreinigungen in den Düngern (Kieselsäure, Sesquioxyde, Calcium, Magnesium und Natrium) der verhältnismäßig hohe Gehalt an Fluor auf. Unsere daraufhin angestellten Versuche zeigten, daß tatsächlich schon kleine Mengen Fluor, in Form von NH_4F der Phosphorsäurelösung zugesetzt, die Fällungszeit beeinflussen, während etwas größere Mengen außerdem bereits einen Farbenumschlag von Gelbbraun nach Hellgrün bewirken. Durch einen großen Überschuß von NH_4F konnte die Bildung des Oxin-Phosphor-Molybdänsäureniederschlags sogar vollständig verhindert werden. Es ist bei dieser Sachlage sehr auffallend, daß in der einschlägigen Literatur über die Fällung der Phosphorsäure mittels Molybdänsäure, soweit wir feststellen konnten, das Fluor als störendes Element überhaupt nicht erwähnt wird, obwohl bei der Wichtigkeit der Molybdatmethode der Erkenntnis des störenden Einflusses der Fluorverbindungen die größte Bedeutung zukommt, zumal gerade das Fluor eine der häufigsten Verunreinigungen der zur Herstellung der Phosphorsäure dienenden Rohstoffe dargestellt.

H. und W. Biltz[3]) weisen in ihrer Vorschrift für die Anwendung der Molybdatmethode darauf hin, daß die zu untersuchende Phosphat-

[1]) Diese Ztschrft. 85, 331 (1931). — [2]) a. a. O. S. 338. — [3]) Ausführung quantitativer Analysen, S. 189 (1930).

lösung möglichst frei von Chloriden sein muß, da sonst beim Erwärmen der stark salpetersauren Lösung Chlor frei wird, das die Fällung des phosphormolybdänsauren Ammoniums beeinträchtigt. Von den Fluorverbindungen, die selbst in den neuesten wasserlöslichen Stickstoff und Kali enthaltenden Mischdüngern in bemerkenswerten Mengen vorhanden zu sein scheinen, ist bisher keinerlei nachteilige Wirkung bekannt geworden. Offenbar findet diese Tatsache ihre Erklärung darin, daß bei Anwendung der Ammoniummolybdatmethode das Material aufgeschlossen, d. h. mit konz. Schwefelsäure abgeraucht wird[1]), wobei das anwesende Fluor entweicht[2]).

Handelt es sich jedoch um wasserlösliche Phosphorsäure, wie z. B. bei Kalium- und Ammoniumsuperphosphaten oder bei Doppelsuperphosphaten, so wird das Abrauchen bei Anwendung der Methode von N. v. Lorenz nicht für erforderlich gehalten. In diesem Fall ist aber mit der Gegenwart von Fluorverbindungen und infolgedessen mit Störungen bei der Fällung der Phosphorsäure zu rechnen.

Einfluß des Fluors auf die Oxin-Molybdat-Fällung.

Wir haben zunächst den Einfluß des Fluors auf die Oxin-Molybdat-Fällung der Phosphorsäure untersucht.

Bei dieser Gelegenheit haben wir unsere Oxin-Molybdat-Methode[3]) einer eingehenden Nachprüfung unterzogen und festgestellt, daß unsere Filtrationsmethode den Vergleich mit der bei der Düngemitteluntersuchung allgemein angewendeten Molybdat-Methode nach N. v. Lorenz[4]), kombiniert mit der Magnesiafällung, wohl aushält, dabei aber den Vorteil der großen Zeitersparnis voraus hat.

Bei der Untersuchung eines Superphosphats auf Phosphorsäure verfuhren wir folgendermaßen:

10 *g* Superphosphat wurden mit wenig Wasser durchfeuchtet und mit 50 *ccm* konz. Schwefelsäure in einem 500 *ccm*-Kolben unter Umschwenken bis zur völligen Zersetzung aufgeschlossen (¾ Stunde). Nach dem Aufschluß wurde mit Wasser verdünnt, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und filtriert. Das Volumen des Ungelösten wird nicht berücksichtigt.

A. P_2O_5-Bestimmung nach v. Lorenz.

I. 10 *ccm* der Lösung lieferten 1137,1 *mg* Niederschlag
= 37,48 *mg* P_2O_5
= 18,74% Gesamt-P_2O_5

II. 10 *ccm* der Lösung lieferten 1139,2 *mg* Niederschlag
= 37,54 *mg* P_2O_5
= 18,77% P_2O_5.

[1]) H. Biltz, a. a. O. — [2]) Lunge-Berl, Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., III, S. 606 (1932). — [3]) a. a. O. — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **46**, 192 (1907).

B. P_2O_5-Bestimmung nach unserer Oxin-Molybdat-Filtrations-Methode.

Ergebnis: 18,78% P_2O_5.

Eine genaue Beschreibung unserer Arbeitsweise führen wir nochmals an, um selbst kleinste Schwankungen infolge der Temperaturempfindlichkeit[1]) des Niederschlags auszuschalten.

10 *ccm* konz. Salzsäure, 10 *ccm* Oxinlösung[2]) und 10 *ccm* einer 10%igen Ammoniummolybdatlösung (Kahlbaum) werden in einem Gesamtvolumen von 100 *ccm* vorgelegt, indem man zunächst die konz. Salzsäure, dann nach geringem Wasserzusatz die Molybdatlösung und schließlich aus einer Bürette die Oxinlösung zugibt, worauf man auf 100 *ccm* Gesamtvolumen einstellt. Nun läßt man zu der auf 60—65° erwärmten Lösung die phosphorsäurehaltige Lösung unter lebhaftem Schütteln zulaufen. Der entstandene dunkelgelbe Niederschlag ist krystallin und gut filtrierbar.

Mit den zur Filtration der Proben empfohlenen Filtern (Schleicher und Schüll 597) muß sicherheitshalber vor ihrer Verwendung mit der vorgelegten Oxin-Molybdatlösung eine Filtration durchgeführt werden, da in einem Fall bei der Probeentnahme aus der klaren Lösung sehr störende kolloidale Trübungen auftraten, die von der Firma nicht geklärt werden konnten. Andere Filter derselben Nummer zeigten diese Erscheinungen nicht.

Vor der Probeentnahme wird die Analyse 1 Minute bei der Temperatur von 60—65° (Thermometer!) gehalten. Die dann entnommenen Proben, jeweils 1 *ccm*, werden im Reagensglas wieder auf 60—65° erhitzt und sofort mit 1 Tropfen Einstellungs-H_3PO_4-Lösung versetzt. Tritt im Laufe einer Minute keine und nach 2 Minuten eine leichte Trübung auf, so ist der Äquivalenzpunkt erreicht.

Die Einstellung der Oxinlösung erfolgt in derselben, soeben beschriebenen Weise mit einer H_3PO_4-Lösung, deren genauer Gehalt nach einer der üblichen Methoden bestimmt worden ist (1 *ccm* etwa 0,5 *mg* P_2O_5). Die Lösungen sollen durch entsprechende Verdünnung so gegeneinander abgestimmt sein, daß 10 *ccm* Oxinlösung etwa 20—25 *ccm* H_3PO_4-Lösung verbrauchen.

Behufs Feststellung des Einflusses, den die Anwesenheit von Fluor auf das Ergebnis der Analyse ausübt, wurden der vorgelegten[3]) Oxinlösung (je 10 *ccm* in 100 *ccm* Gesamtvolumen) steigende Mengen NH_4F zugesetzt; erst dann wurden die Titrationen durchgeführt. Es ergaben sich die in der Tab. I (S. 26) zusammengestellten Abweichungen in Form

[1]) a. a. O. S. 335. — [2]) Man löst etwa 6 *g* Oxin ($^1/_{24}$ Mol.) in 10 *ccm* konz. Salzsäure und verdünnt auf 1 *l*. — [3]) 10 *ccm* Oxinlösung = 6,77 *mg* P_2O_5 = 11,1 *ccm* Einstellungslösung.

eines erhöhten Verbrauchs an Phosphorsäure, der normalerweise, in Abwesenheit von Fluorammon, 11,1 *ccm* beträgt.

Tabelle I.

NH_4F *mg*	Mehrverbrauch an Einstellungs-H_3PO_4-Lösung *) in *ccm*	in *mg* P_2O_5
1	0,3	0,18
2	0,7	0,43
10	1,1	0,68
50	1,5	0,91
100	1,9	1,16
200	2,7	1,65

*) 1 *ccm* Einstellungslösung = 0,61 *mg* P_2O_5.

Es ergibt sich also, daß durch anwesendes Fluor die Bildung des unlöslichen Oxin-Phosphor-Molybdänkomplexes verzögert wird. Bei Zusatz von 5 *g* NH_4F tritt überhaupt kein Niederschlag mehr auf. Bei der Analysenberechnung wirkt sich der Mehrverbrauch an Phosphorsäure in einem zu niedrigen P_2O_5-Gehalt aus. Es müssen deshalb auch bei unserer Methode die wasser- oder salzsäurelöslichen Düngemittel, wie beispielsweise die untersuchten Mischdünger, falls sie Fluor enthalten, zuerst mit Schwefelsäure abgeraucht werden. Wie unsere Untersuchungen ergeben haben, werden unter dieser Bedingung sehr gute Werte erhalten.

Einfluß des Fluors auf die Ammoniummolybdat-Fällung der Phosphorsäure.

Es erschien uns von großem Interesse, den Einfluß des Fluors auf die Ammoniummolybdat-Fällung der Phosphorsäure zu untersuchen.

Wir gingen dabei in folgender Weise vor[1]):

In einem Becherglas von 400 *ccm* wurde eine abgemessene Menge H_3PO_4-Lösung mit 250 *ccm* Molybdänlösung versetzt, auf dem Wasserbad 3 Stunden lang auf 50—60° erwärmt, über Nacht stehen gelassen und alsdann filtriert. Der Niederschlag wurde durch 5—6maliges Dekantieren mit je 200 *ccm* einer Lösung von salpetersäurehaltigem Ammonnitrat ausgewaschen, der Rückstand im Becherglas mit etwa 80—100 *ccm* 2,5%igen Ammoniaks gelöst und die Lösung dann durch dasselbe Filter gegossen. Das Filter wurde mit heißem Wasser nachgewaschen, bis das Volumen 200—250 *ccm* betrug. Um die Hauptmenge des überschüssigen Ammoniaks zu neutralisieren, wurde die Lösung, unter gleichzeitigem Erwärmen auf etwa 80° und Zugabe von Methylorange als Indikator, allmählich mit 10 *ccm* etwa 36%iger Salzsäure (D 1,18—1,19), dann vorsichtig weiter mit 10%iger Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion,

[1]) In Anlehnung an die Fällungsvorschrift von Dr. Suchier, 1926, I. G. Farbenindustrie.

mit 2 *g* reinem festem Chlorammonium sowie 25 *ccm* „neutraler Magnesialösung" versetzt und schließlich bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Sollte sich hierbei ein gelber Niederschlag von Ammonphosphormolybdat abscheiden, so gibt man so lange 10%iges Ammoniak (D 0,96) zu, bis der gelbe Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist.

Hierauf läßt man aus einem kleinen Meßcylinder langsam unter beständigem Umrühren so viel 2,5%iges Ammoniak zufließen, bis der Niederschlag anfängt, sich abzuscheiden, und die Lösung deutlich nach Ammoniak riecht. Hierbei ist darauf zu achten, daß der zuerst ausfallende Niederschlag sich in krystalliner Form ausscheidet. Die noch heiße Flüssigkeit wird bedeckt beiseite gestellt. Nach 5 Minuten gibt man das 1,5fache Flüssigkeitsvolumen an 22—24%igem Ammoniak (D 0,91) hinzu und filtriert nach 2—4stündigem Stehen. Zunächst wird dekantiert, dann wird der Niederschlag mit 2,5%igem Ammoniak auf das Filter gebracht, mit weiteren 100 *ccm* gewaschen, geglüht und gewogen.

Erforderliche Lösungen:

1. Molybdänlösung: 150 *g* fein pulverisiertes molybdänsaures Ammonium werden in 500 *ccm* heißem Wasser gelöst; ferner löst man 400 *g* NH_4NO_3 in etwa 300 *ccm* Wasser von 80°. Diese beiden Lösungen werden vereinigt, das Volumen wird auf 1 *l* aufgefüllt und diese Lösung sofort mit 1 *l* Salpetersäure (D 1,20) vermischt, worauf man nach 24stündigem Stehen filtriert.

2. Waschflüssigkeit: 32 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) und 50 *g* Ammonnitrat werden auf 1 *l* aufgefüllt. Das Nitrat ist vorher auf Phosphorsäuregehalt zu prüfen.

3. $2^1/_2$%iges Ammoniak: 5 Volumteile Ammoniak (D 0,91 = etwa 24%ig) werden mit 45 Volumteilen Wasser verdünnt. Das Ammoniak soll von Schwermetallen frei sein.

4. Neutrale Magnesialösung: Die „neutrale", in Wirklichkeit schwach saure Lösung wird folgendermaßen hergestellt: 55 *g* kryst. $MgCl_2.6\,H_2O$ werden in etwa 150 *ccm* Wasser gelöst und nach Zusatz von 105 *g* NH_4Cl und 10 *ccm* 10%iger Salzsäure auf 1 *l* aufgefüllt.

Es wurden jeweils 53,0 *mg* P_2O_5 vorgelegt und wechselnde Mengen NH_4F zugesetzt. In der Tab. II sind die Ergebnisse zusammengestellt:

Tabelle II.

Zusatz von NH_4F in *mg*	Gefunden P_2O_5 in *mg*	In Lösung geblieben P_2O_5 in *mg*
1000	18,50	34,5
500	44,65	8,35
250	46,87	6,13
100	48,35	4,65

Bei Zugabe von 5 *g* NH_4F erfolgte zunächst überhaupt kein Niederschlag mehr. Nach längerem Stehen (14 Tagen) schied sich allmählich ein dunkelgrüner Körper aus.

Die oben angeführten quantitativen Bestimmungen wurden jeweils genau nach der beschriebenen Methode ausgeführt, so daß die Ergebnisse streng vergleichbar sind. Es zeigt sich auch hier eine weitgehende Beeinflussung des Ammoniumphosphormolybdatkomplexes durch anwesendes Fluor.

Zusammenfassung.

Bei der Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdatmethode, sei es in der alten Form nach v. Lorenz, sei es unter zusätzlicher Verwendung von Oxin, übt die Anwesenheit von Fluorverbindungen einen störenden Einfluß aus, indem die Fällung des phosphorsäurehaltigen Komplexes merklich verzögert wird. Bei der mit Oxin arbeitenden Filtrationsmethode wirkt sich dieser verzögernde Einfluß in einem Mehrverbrauch an Phosphorsäurelösung aus, so daß die Lösung schwächer erscheint als ihrem wirklichen Gehalt an Phosphorsäure entspricht, d. h. man findet zu niedrige Werte für Phosphorsäure. Ähnlich verhält es sich, wenn man sich der älteren Methode von N. v. Lorenz bedient; auch in diesem Fall sinken die Werte für Phosphorsäure mit zunehmendem Fluorgehalt.

Bei Anwendung der Molybdatmethode zur Bestimmung der Phosphorsäure muß deshalb auf Anwesenheit von Fluor geprüft und dasselbe gegebenen Falls ausgetrieben werden, da die Fällung je nach dessen Menge beeinträchtigt wird.

Eine gravimetrische Methode für die Bestimmung der Cerosalze.

Von

P. Spacu.

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität zu Cluj, Rumänien.

(Vorsteher: Prof. Dr. G. Spacu.)

[Eingegangen am 11. November 1935.]

Die Bestimmung des Cers erfolgt bis in die jüngste Zeit in der Hauptsache auf maßanalytischem Wege.

Als einzige Methode zur gravimetrischen Bestimmung der Cerosalze, die vorzügliche Resultate liefert, kommt bisher nur das Verfahren in Betracht, das auf der Fällung der Cerosalze mit Oxalsäure und der Wägung des beim Glühen erhaltenen Cerioxyds (CeO_2) beruht.

In folgendem gebe ich eine weitere, auf der Reaktion

$$Ce''' + [Fe(CN)_6]K''' \longrightarrow [Fe(CN)_6]CeK$$

beruhende gravimetrische Methode.

Schon S. Jolin[1]) hat gezeigt, daß durch Fällung der Cerosalze mit $[Fe(CN)_6]K_4$ und nachträgliches Trocknen bei 100° die Verbindung $[Fe(CN)_6]CeK.3\,H_2O$ erhalten werden kann.

Wird die Lösung eines Cerosalzes aber in der Kälte mit Ferrocyankalium behandelt, so erhält man einen weißen Niederschlag, der sich nach dem Auswaschen mit Wasser, 96%igem Alkohol und Äther, sowie nach dem Trocknen im Vakuum bei der Analyse als die Verbindung $[Fe(CN)_6]CeK.4\,H_2O$ erwies.

	Gefunden:	Berechnet:
Ce	30,31; 30,30 %	30,25 %
Fe	12,15; 12,10 „	12,06 „
N	17,80; 18,01 „	18,14 „

Wird diese Verbindung einige Zeit bei 100° im Trockenschrank gehalten, so verliert sie ein Molekül Wasser und geht in das von Jolin erhaltene Salz über.

Auf Grund der Bildung der Verbindung $[Fe(CN)_6]CeK.4\,H_2O$ und ihrer direkten Wägung gebe ich folgende genaue Methode zur gravimetrischen Bestimmung des dreiwertigen Cers an.

Eine kalte neutrale Lösung von Cerosalz, dessen Volumen bei 40 *ccm* gehalten wird, versetzt man tropfenweise unter ständigem Umrühren mit einem Überschuß einer 0.1 m-$[Fe(CN)_6]K_4$-Lösung. In verdünnten wie auch in konzentrierten Lösungen scheidet sich der Niederschlag von $[Fe(CN)_6]CeK.4\,H_2O$ in Form eines krystallinischen Pulvers ab, das sich sehr bald am Boden des Becherglases ansammelt. Nach einer halben Stunde filtriert man durch einen Porzellanfiltertiegel (Dr. König, B_2), wäscht mit 50%igem Alkohol (der Niederschlag ist in Wasser etwas löslich), dann mit 96%igem Alkohol und Äther aus und trocknet im Vakuum.

Die Cermenge wird aus dem gewogenen Niederschlag von $[Fe(CN)_6]CeK.4\,H_2O$ nach der Formel: $Ce\,\% = \frac{F.a.100}{e}$ berechnet, in der a die Auswage, e die Einwage, F (der Umrechnungsfaktor) = 0,30254 (log F = 0,48079 − 1) ist.

Als Cerosalz habe ich eine 0.03 m-$Ce(NO_3)_3$-Lösung benutzt, deren Titer durch Fällung mit Oxalsäure und Wägung des beim Glühen erhaltenen Cerioxyds (CeO_2) bestimmt wurde.

---

[1]) Bull. soc. chim. de Paris [2] **21**, 535 (1874).

Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse.

Nr.	Angewendet Ce g	Gewogen $[Fe(CN)_6]CeK.4H_2O$ g	Gefunden Ce g	Absoluter Fehler %
1	0,05215	0,1724	0,05216	+ 0,02
2	0,05215	0,1724	0,05216	+ 0,02
3	0,05215	0,1720	0,05204	— 0,20
4	0,05215	0,1725	0,05219	+ 0,08
5	0,05215	0,1724	0,05216	+ 0,02
6	0,07823	0,2586	0,07824	+ 0,02
7	0,06258	0,2069	0,06260	+ 0,04
8	0,05215	0,1723	0,05213	— 0,04
9	0,05215	0,1725	0,05219	+ 0,08
10	0,05215	0,1724	0,05216	+ 0,02
11	0,05215	0,1725	0,05219	+ 0,08
12	0,05215	0,1726	0,05222	+ 0,13

Wie man aus der obigen Tabelle ersieht, ist diese gravimetrische Methode sehr genau, da sie die Bestimmung einer verhältnismäßig kleinen Cermenge mit einem Fehler von höchstens $\pm 0{,}2\,\%$ erlaubt.

Die Methode ist brauchbar auch in Gegenwart von Erbium, nicht aber in Gegenwart von Lanthan und Thorium, weil diese Elemente auch mit Ferrocyankalium ausfallen.

Kritische Untersuchungen über organische Verbindungen als analytische Reagenzien[1]).

II. Cinchoninjodid als Reagens zur Bestimmung von Wismut[2]).

Von

J. B. Ficklen, I. L. Newell und **N. R. Pike**, Hartford (Connecticut).

[Eingegangen am 6. September 1935.]

Bei der Bestimmung von Metall-Ionen kommt die Verwendung organischer Reagenzien mehr und mehr zur Anwendung; in der hierüber veröffentlichten Literatur findet man oft, wenn auch nicht als sicher angegeben, daß ein Reagens spezifisch ist, auch wenn die Reaktion nicht nach allen Richtungen hin erforscht ist. Die Reaktion auf Wismut mit Cinchoninjodid ist spezifisch und empfindlich, es fehlen aber in der

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Dipl. Ing. Lina Keil. — [2]) Die erste Arbeit „Ein kritisches Studium über Kakothelin zur Bestimmung von Zinn" wurde in Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 26 (1935) veröffentlicht; vergl. diese Ztschrft. **104**, 52 (1936).

Literatur nähere Angaben über Erfassungsgrenze, Spezifität, bezw. über die wahrscheinlich durch den Einfluß anderer Substanzen verursachten Fehlermöglichkeiten.

Die Reaktion von Cinchoninjodid auf Wismut hat zuerst E. Léger[1]) beschrieben. Er beobachtete, daß Wismutoxyd, in Salpetersäure gelöst, mit diesem Reagens noch bei Verdünnungen von 1:500000 eine orangerote Farbe gab. Bei stärkeren Konzentrationen fielen Niederschläge aus. Er fand ferner, daß überschüssige Säuremengen die Reaktion beeinträchtigten und Alkali die Farbe zerstörte. L. Moser[2]) hielt deshalb die Säurekonzentration so tief wie möglich. F. Feigl und F. Neuber[3]) stellten fest, daß KupferII, Blei und Quecksilber die Reaktion auf Wismut stören, während G. Gutzeit[4]) angab, daß Blei, Quecksilber und Silber ähnliche Reaktionen geben und nur ein Überschuß von Kupfer stört. Nachstehende Versuche wurden zur genauen Feststellung der Empfindlichkeit und Spezifität von Cinchoninjodid als Reagens auf Wismut in Gegenwart der gewöhnlich im Analysengang vorkommenden Ionen ausgeführt.

Apparat.

In einer von den Autoren bereits veröffentlichten Arbeit[5]) wurde für die zu bestimmenden Reagenzien ein einfaches Colorimeter beschrieben.

Cinchoninjodid-Reagens.

KJ-haltiges Cinchonin wurde nach der von Léger beschriebenen Methode hergestellt. 1 *g* Cinchonin wurde in 100 *ccm* mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuertem Wasser durch Erhitzen gelöst. Diese Lösung wurde nach dem Erkalten mit 2 *g* Kaliumjodid versetzt; sie ist lange haltbar.

Ausführung der Bestimmung.

Je 10 *ccm* Lösung verschiedener Ionen wurden mit 0,5 *ccm* des Cinchoninjodid-Reagenses versetzt und nach dem Erreichen der Farbtiefe im Colorimeter verglichen.

Experimenteller Teil.

Bei der Bestimmung des Wismut-Ions in wäßriger Lösung ergab sich nach vorläufigen Versuchen mit diesem Reagens eine Empfindlichkeit von $4.9.10^{-6}$ (also annähernd 1:1000000). Die Gegenwart von Salzsäure (30 Millival) störte die Reaktion. In einer salpetersauren Lösung (30Millival) gab das Reagens allein eine grünlichrote Farbe, die die Bestimmung geringer Mengen Wismut unmöglich machte. Schwefelsäure (30 Millival)

[1]) Bull. soc. chim. de Paris **50**, 91 (1888); vergl. diese Ztschrft. **28**, 347 (1889). — [2]) Die Bestimmungsmethoden des Wismuts und seine Trennung von den anderen Elementen (1909). — [3]) Diese Ztschrft. **62**, 373 (1923). — [4]) Helv. Chimica Acta **12**, 720 (1929). — [5]) I. L. Newell, J. B. Fiekien und L. S. Maxfield, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 26 (1935); vergl. diese Ztschrft. **104**, 52 (1936).

Tabelle

Ion	Konzentration in Wasser m	Ergebnisse	Konzentration in Schwefelsäure (30 Millival) m	Ergebnisse
Aluminium	0,0025	Geringer Einfluß, Farbe wird heller	0,01	Ohne Einfluß
Ammonium	0,01	„	0,01	Geringer Einfluß, Farbe wird heller
Antimon^{V}	0,0005	Stört die Reaktion durch Bildung eines Niederschlags	0,0005	Stört die Reaktion durch Bildung eines Niederschlags
Antimon^{III}	0,005	„	0,005	„
Arsen^{V}	0,00001	Stört, die Farbe wird heller	0,0001	Stört, die Farbe wird heller
Arsen^{III}	0,01	Ohne Einfluß	0,01	Ohne Einfluß
Barium	0,01	„	0,00001	Stört durch Bildung eines Niederschlags
Beryllium	0,01	„	0,01	Ohne Einfluß
Cadmium	0,001	Stört die Reaktion durch Bildung eines Niederschlags	0,01	Stört, Farbe wird heller
Calcium	0,01	Ohne Einfluß	0,01	Ohne Einfluß
Cer^{III}	0,01	„	0,01	„
Chrom^{III}	0,0005	Stört die Reaktion durch Bildung eines Niederschlags	0,00005	Stört durch Bildung eines Niederschlags
Chrom^{II}	0,005	„	0,005	„
Kobalt	0,01	Ohne Einfluß	0,01	Ohne Einfluß
Kupfer^{II}	0,0005	Stört die Reaktion	0,0005	Stört durch Bildung eines Niederschlags
Eisen^{III}	0,01	Ohne Einfluß	0,01	Ohne Einfluß
Eisen^{II}	0,01	„	0,01	„
Lanthan	0,01	„	0,01	„
Blei	0,005	Stört durch Bildung eines Niederschlags	0,005	Stört durch Bildung eines Niederschlags

Lithium	0,01	Ohne Einfluß	0,01	Ohne Einfluß
Magnesium	0,0001	Stört die Reaktion	0,01	,,
Mangano	0,001	,,	0,01	,,
Quecksilber I	0,0005	Stört durch Bildung eines Niederschlags	0,0005	Stört durch Bildung eines Niederschlags
Quecksilber II	0,00005	,,	0,0005	,,
Nickel	0,01	Ohne Einfluß	0,01	Ohne Einfluß
Kalium	0,01	,,	0,01	,,
Rubidium	0,001	Stört die Reaktion	0,01	,,
Selen	0,005	Stört durch Bildung eines Niederschlags	0,00005	Stört durch Bildung eines Niederschlags
Silber	0,0005	,,	0,00001	,,
Natrium	0,01	Ohne Einfluß	0,01	Ohne Einfluß
Zinn IV	0,00001	Stört durch Bildung eines Niederschlags	0,00001	Stört durch Bildung eines Niederschlags
Zinn II	0,01	Ohne Einfluß	0,01	Ohne Einfluß
Strontium	0,01	,,	0,005	Stört durch Bildung eines Niederschlags
Thallium I	0,001	Stört durch Bildung eines Niederschlags	0,001	,,
Thorium	0,01	Ohne Einfluß	0,01	Ohne Einfluß
Uranyl	0,01	,,	0,01	,,
Vanadinsäure	0,005	Stört die Reaktion	0,005	Stört durch Bildung eines Niederschlags
Zink	0,0001	,,	0,01	Ohne Einfluß
Acetat	0,01	Ohne Einfluß	0,01	,,
Chlorid	0,005	Stört die Reaktion	0,005	Stört die Reaktion
Chromat	0,001	Stört durch Bildung eines Niederschlags	0,0001	Stört durch Bildung eines Niederschlags
Hypophosphit	0,01	Ohne Einfluß	0,01	Ohne Einfluß
Molybdat	0,001	Stört durch Bildung eines Niederschlags	0,01	,,
Nitrat	0,01	Ohne Einfluß	0,01	,,
Nitrit	0,0001	Stört durch Bildung eines Niederschlags	0,00001	Stört durch Bildung eines Niederschlags
Phosphat	0,01	Geringer Einfluß, Farbe wird heller	0,01	Ohne Einfluß

beeinflußte die Empfindlichkeit der Bestimmung im Vergleich mit rein wäßrigen Lösungen nicht; sie bewirkte vielmehr eine Vertiefung der Farbe. Die Farben entwickelten sich innerhalb 5 Minuten und blieben sowohl in wäßriger als auch in schwefelsaurer Lösung mindestens 24 Stunden bestehen.

Die Werte der Bestimmungen des Wismut-Ions (Konzentration der Lösung $2.5 \cdot 10^{-5}$ m in Wasser und in Schwefelsäure) in Gegenwart anderer Ionen sind in Tabelle (S. 32/33) zusammengestellt; sie zeigen, daß gewisse Substanzen die Bestimmung mit Cinchoninjodid beeinträchtigen.

Spalte 1 der Tabelle enthält die verschiedenen untersuchten Ionen. In den Spalten 2 und 4 sind die Konzentrationen von Wismut in Wasser und in Schwefelsäure angegeben. Unterhalb dieser Konzentration konnte kein Einfluß beobachtet werden. Lösungen unter 0,00001 m und über 0,01 m wurden nicht untersucht. In den Spalten 3 und 5 sind die bei der Bestimmung erhaltenen Werte zusammengestellt.

Aus diesen Werten ist zu ersehen, daß die Metalle der 1. und 2. Gruppe (Chloridgruppe und die Schwefelwasserstoffgruppe des gewöhnlichen analytischen Schemas) die Reaktion sowohl in Wasser als auch in schwefelsaurer Lösung sehr beeinträchtigen. Unlösliche Sulfate bildende Ionen, z. B. Barium, stören in schwefelsaurer Lösung. Gewisse andere Ionen (Chrom III, selenige Säure und Nitrite) beeinflussen ebenfalls die Reaktion durch Bildung von Niederschlägen. Im allgemeinen ist der Einfluß in schwefelsaurer Lösung geringer als in Wasser mit Ausnahme der unlösliche Sulfate bildenden Ionen. Diese Beobachtungen decken sich nicht mit denen älterer Forscher. Der geringe Einfluß anderer Ionen ist in der Tabelle auch angegeben.

Zusammenfassung.

In Anbetracht dieser Ergebnisse kann Cinchoninjodid nicht als spezifisches Reagens auf Wismut angesehen werden; es wird sich kaum zur Bestimmung von Wismut bei Gegenwart unbekannter Substanzen eignen. Wegen seiner Empfindlichkeit ($4.9 \cdot 10^{-6}$ m oder ungefähr 1:1000000) könnte es sich wohl für eine schnelle, einwandfreie Bestimmung als brauchbar erweisen, doch muß das Wismut vorher nach einer Standardmethode isoliert werden.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

1. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner.

Photometrische Meßmethoden. In Weiterführung einer früheren Arbeit[1]) hat E. J. Bowen[2]) nunmehr für photochemische Arbeiten

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1932, S. 2236. — [2]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1935, S. 76.

unter Verwendung einer Quecksilberdampflampe als Lichtquelle Lichtfilter folgender Art empfohlen:

Quecksilberlinie Å			
2480 2540	145 *g* kryst. Nickelsulfat + 41,5 *g* kryst. Kobaltsulfat in 1 *l* Wasser, 10 *cm*	gasförmiges Chlor, 1 at 3 *cm*	0,108 *g* Jod + 0,155 *g* KJ in 1 *l* Wasser, 1 *cm* **)
2650 2700			Tetrachlorkohlenstoff, 2 *mm***), oder 45 *g* Quecksilberchlorid in 1 *l* Wasser, 1 *cm**)
2750 2805			
2895 2925 2970 3030		20 *g* Oxalsäure in 1 *l* Wasser, 1 *cm***), oder 15 *g* kryst. Kupfersulfat in 1 *l* Wasser, 1 *cm*	
3135		5 *g* saures Kaliumphthalat in 1 *l* Wasser, 1 *cm***)	
3340		ges. Lösung von Harnsäure, 1 *cm***)	
3660	4,4 *g* kryst. Kupfersulfat + 150 *ccm* konz. Ammoniak (D 0,88) in 1 *l* Wasser, 10 *cm*	schwarzes Ultraviolettglas von Chance, 2—3 *mm*	
4050		7,5 *g* Jod in 1 *l* Tetrachlorkohlenstoff, 1 *cm* + 10 *g* salzsaures Chinin in 1 *l* Wasser, 2 *cm***)	
4360		75 *g* Natiumnitrit in 100 *ccm* Wasser, 1 *cm**)	
5460	13 *g* kryst. Kupfersulfat + 0,44 *g* Kaliumbichromat + 50 *ccm* konz. Schwefelsäure in 1 *l* Wasser, 10 *cm*	Corningglas 512, 5 *mm*	
5770 5790		Corningglas 344, 3,4 *mm*	

*) Lösung zuweilen erneuern.
**) Lösung oft erneuern.

Einen Überblick über die Anwendungsmöglichkeit photoelektrischer Apparate in der Chemie hat kürzlich B. Lange[1])

[1]) Chem. Fabrik 8, 31 (1935).

gegeben. Im einzelnen werden die Meß- und Schalteinrichtungen von Alkali- und Halbleiterphotozellen für Strahlungsmessungen sowie in Verbindung mit optischen Instrumenten und lichtelektrischen Spezialapparaten besprochen.

Ein einfaches Gerät für die objektive Fluorescenzmessung mit Hilfe einer Selensperrschichtzelle hat kürzlich F. H. Cohen[1]) beschrieben. Dieses besteht aus einer Quecksilberdampflampe von etwa 2000 HK als Lichtquelle. Das Lichtbündel wird zwecks Entfernung der Wärmestrahlen zunächst durch zwei Filter aus 1 *mm* starkem Fensterglas und daraufhin in etwa 25 *cm* Abstand von der Lichtquelle durch ein Nickeloxydglasfilter geleitet, das bei dieser Art der Anordnung vollkommen kalt bleibt. Die zu untersuchende Lösung wird in einem Reagensglas in einen innen geschwärzten Holzkasten eingesetzt und der filtrierte Lichtstrahl hindurchgeleitet. Das erregte Fluorescenzlicht wird nach Passieren eines Euphosglases als Ultraviolettlöschfilter auf eine Selensperrlichtzelle geworfen und die elektrische Messung mittels eines empfindlichen Spiegelgalvanometers vorgenommen. Die Prüfung des Gerätes erfolgte mit Fluoresceinlösungen. Weitere Versuche unter Verwendung einer Lactoflavinlösung[2]) der Konzentration $0{,}97 \cdot 10^{-5} g/ccm$ ergaben, daß deren Fluorescenzintensität das 1,8fache der von Fluorescein bei gleicher Konzentration der Lösung beträgt.

Einen Vergleich der verschiedenen Ultraviolettlichtquellen auf ihre Eignung zur Erregung der Fluorescenz von Mineralien hat R. L. Barrett[3]) durchgeführt. Allgemein verwendbar sind die bekannten Quarz-Quecksilberlampen sowie Kohlenlichtbogenlampen in Verbindung mit geeigneten Filtern. Die Quecksilberlampe mit einem Nickel-Kobalt-Glasbrennerrohr ist wegen ihrer einfachen Form vor allem für Museen geeignet. Die kürzesten Wellenlängen werden mit dem Eisenfunken erzielt (Hochspannungs-Unterbrechungsfunken), die Lichtintensität eines derartigen Gerätes ist jedoch sehr gering. Überraschende Ergebnisse wurden ferner mit der Argonröhre (110 Volt) erreicht, die vor allem im langwelligen Ultraviolettgebiet strahlt, wobei ihre Lichtstärke jedoch nur etwa $^1/_{2000}$ der Lichtstärke einer Quarzlampe beträgt. Mit der letzteren wurde bei einer Anzahl von Mineralien sehr starke Fluorescenz erreicht. H. Brückner.

Colorimetrie. Eine Methode zur photocolorimetrischen Bestimmung der Kieselsäure neben Phosphorsäure hat M. Černý[4]) mitgeteilt. Man gibt 50 *ccm* der zu untersuchenden Lösung in einen 100 *ccm*-Meßkolben und versetzt sie mit 10 *ccm* einer 0,3%igen Kaliumpermanganatlösung. Nach kräftigem Schütteln werden 10 *ccm* 10%ige Ammoniummolybdatlösung und 5 *ccm* 2%ige Salzsäure zugegeben, nach erneutem Schütteln 10 *ccm* einer Ammoniumcitratlösung (hergestellt durch

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **54**, 133 (1935). — [2]) Lactoflavin ist identisch mit Vitamin B_2. Das Instrument ist aus Anlaß der Konzentrationsbestimmung dieses Stoffes konstruiert worden. — [3]) Americ. Mineralogist **19**, 578 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1741 (1935). — [4]) Chem. Obzor **9**, 121, 138 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 600 (1935).

Auflösen von 10 *g* Citronensäure in 50 *ccm* Wasser, Neutralisieren mit konz. Ammoniak und Verdünnen der Lösung auf 100 *ccm*). Das Ganze wird wieder umgeschwenkt und 5 Minuten stehengelassen. Bei Zugabe einer Hydrosulfitlösung, die mit einem Überschuß von Ammoniak versetzt worden ist, tritt eine Blaufärbung ein, die nach Auffüllen auf 100 *ccm* und ¼stündigem Stehenlassen colorimetrisch gemessen wird.

Wenn gefärbte Lösungen untersucht werden, gibt man die Ammoniumcitratlösung sofort nach der Kaliumpermanganatlösung zu und vergleicht die bei der Reduktion erzielte Färbung mittels eines heterochromatischen Colorimeters mit der einer gleich behandelten, aber nicht reduzierten Probe der Ausgangslösung. Der Fehler der Methode wird mit 0,04 *mg* Kieselsäure je 100 *ccm* Ausgangslösung angegeben, wobei bis zu 50 *mg* Phosphorsäure nicht störend wirken.

Studien über colorimetrische Messungen nach der „direkten" Methode unter Verwendung eines gewöhnlichen Spiegelgalvanometers mit Methylenblau, Chinolingelb und Eosinrot haben K. Yamamoto und M. Abe[1]) durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die Extinktionsempfindlichkeit nicht direkt proportional der Farbstoffkonzentration ist; dies scheint mit den Adsorptionsbanden der gefärbten Lösungen in Zusammenhang zu stehen. Wenn dagegen die colorimetrische Sensitivitätskurve der Farblösung bekannt ist, kann die photoelektrische colorimetrische Messung genau durchgeführt werden. Bei Anwendung verdünnter Lösungen ist eine photoelektrische Zelle zu wählen, die für die Komplementärfarbe der zu messenden Farblösung empfindlich ist.

Nach Beobachtungen von A. Castiglioni[2]) erhält man bei Zugabe von wäßrigem Ammoniak zu Schwefelchlorür oder zu einer Lösung desselben in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff einen orangefarbenen Niederschlag und eine violette Färbung der überstehenden Lösung. Auf diese Weise können noch 0,5 *mg* Schwefelchlorür in 100 *ccm* Lösung erkannt werden. Die Intensität der Färbung ist jedoch nicht konstant, sondern verblaßt binnen einiger Zeit vollkommen. Bemerkenswert ist ferner, daß diese Reaktion für Schwefelchlorür spezifisch zu sein scheint, da mit Lösungen von Schwefel oder von Schwefeltetrachlorid keine Farbreaktion erhalten wird.

Das Verfahren kann somit für colorimetrische Bestimmungen von Schwefelchlorür verwendet werden. Zu diesem Zweck löst man das Schwefelchlorür enthaltende Produkt in einem der obengenannten Lösungsmittel auf und gibt 100 *ccm* Alkohol sowie 5 *ccm* konz. Ammoniak hinzu. Der erhaltene Farbton wird in einem Colorimeter sofort mit Vergleichslösungen bekannten Schwefelchlorürgehaltes verglichen.

Die Bestimmung des Phosphors nach der Methode von C. H. Fiske und Y. Subbarow[3]) läßt sich nach Untersuchungen von F. Rothschild[4]) auch auf stufenphotometrischem Weg durchführen.

---

[1]) Mem. Fac. Sci. Eng. Waseda Univ. Nr. 11, 14 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 754 (1935). — [2]) Annali Chim. Appl. **24**, 273 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 599 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **85**, 110 (1931). — [4]) Helv. Chimica Acta **18**, 245 (1935).

Zu diesem Zweck stellt man sich für Phosphorlösungen von 0,01—0,05 *mg* Phosphorgehalt die Eichkurven der Extinktionskoeffizienten für das Farbfilter S 72 bei 10 *mm* Schichtdicke dar und prüft daraufhin im Stufenphotometer die zu untersuchende Lösung. Diese Methode hat vor allem Anwendung für Blutuntersuchungen gefunden. H. Brückner.

Indikatoren. Für Titrationen im Ultraviolettlicht haben H. R. Fleck, R. F. G. Holness und A. M. Ward[1]) die Verwendung von Fluorescenz-Adsorptionsindikatoren empfohlen. Für die Titration von Mineralsäuren mit Natronlauge hat sich das von L. J. Desha, R. E. Sherill und L. M. Harrison[2]) beschriebene R-Salz als geeignet erwiesen, ebenso Magnesiumoxin[3]). Für den letzteren Indikator genügen 3—5 Tropfen einer 0,1%igen Lösung in 0,01 n-Salzsäure, worauf im Umschlagspunkt bei dem p_H-Wert 7,0 eine goldgelbe Fluorescenz der titrierten Lösung erscheint. Für die Titration von Brom- und Jod-Ionen wird zweckmäßig Eosin, für Chlor-Ionen Dichlorfluorescein verwendet. Die Zugabe der Silbernitratlösung muß dabei möglichst rasch erfolgen, da andernfalls die Fluorescenz nur allmählich eintritt.

Den Salzeffekt einiger Sulfophthaleinindikatoren haben E. A. Guggenheim und T. D. Schindler[4]) durch Bestimmung der Gleichgewichte von Bromthymolblau (Dibromthymolsulfophthalein) in einer primär-sekundären Phosphatpufferlösung und von Bromkresolgrün (Tetrabrom-m-kresolsulfonphthalein) in Essigsäure-Acetatpufferlösung näher untersucht. Im ersteren Fall steigt der Salzeffekt linear der Konzentration an, im zweiten konnten dagegen bestimmte Gesetzmäßigkeiten nicht ermittelt werden. Einzelheiten sind in der Originalarbeit zu finden.

Die Verwendung von Berlinerblau als Indikator in der Mercurometrie hat R. Uzel[5]) vorgeschlagen. 50 *ccm* einer 0,005 n-Mercurosalzlösung werden mit 2 Tropfen einer 1%igen Kaliumferrocyanid- und 1 *ccm* einer Ferriammoniumsulfatlösung versetzt; die Titration wird mit einer 0,01 n-Natriumchlorid- oder Natriumbromidlösung bei Tageslicht durchgeführt. Im Titrationsendpunkt bildet sich Berlinerblau, das sofort von dem Niederschlag von Mercurochlorid oder -bromid adsorbiert wird.

Die Frage der Anwendbarkeit des Natriumrhodizonats als Indikator bei der quantitativen Bestimmung von Sulfat-Ionen in Säuregemischen hat M. N. Maruschkin[6]) erörtert. Es zeigte sich, dass die von R. Strebinger und L. v. Zombory[7]) vorgeschlagene volumetrische Sulfatbestimmung nicht für die Analyse von Nitriersäure anwendbar ist, da der Sulfatniederschlag beträchtliche Mengen von Bariumnitrit adsorbiert und somit das Ergebnis fälscht.

[1]) Analyst **60**, 32 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **76**, 448 (1929). — [3]) R. Berg, diese Ztschrft. **71**, 23 (1927), daselbst weitere Literatur. — [4]) Journ. Physical Chem. **38**, 543 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1901 (1935). — [5]) Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**, 302 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2051 (1935). — [6]) Chem. Journ. Ser. B Journ. angew. Chem. (russ.) **6**, 951 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 275 (1935). — [7]) Diese Ztschrft. **79**, 1 (1930).

Über die Anwendung von Azofarbstoffen mit einem Diphenylaminrest als Indikatoren auf salpetrige Säure haben A. E. Porai-Koschitz und L. W. Tscherwinskaja[1]) berichtet. Es zeigte sich, daß bei der Titration von primären Aminen mittels salpetriger Säure in mineralsaurer Lösung in Gegenwart von Tropäolin 00 oder Metanilgelb als Indikator die zum Schluß gelbe Lösung nach Zusatz des Salzes eines primären Amins wieder nach Violett umschlägt, daß ferner noch vor der Beendigung der Diazotierung die rotviolette Farbe des Metanilgelbs zunächst gelb wird, um beim Umschütteln nach etwa 5 Minuten wieder violett zu werden. Daraus wird geschlossen, daß die aus den diphenylaminhaltigen Farbstoffen gebildeten Nitrosamine durch das primäre Amin wieder regeneriert werden und somit gegenüber der Anwendung von Jod-Stärkepapier der Vorteil der Möglichkeit einer Rücktitration in Gegenwart dieser Indikatoren gegeben ist. So schlägt der Farbton einer 0,0001%igen Lösung von Metanilgelb bei Zusatz eines Tropfens einer 0,1 n-Lösung von salpetriger Säure bereits um. Für die Rücktitration können Lösungen der salzsauren Salze von Anilin, o- und p-Toluidin, Xylidin, p-Nitranilin, Metanilsäure oder von β-Naphthylamin verwendet werden. Die Gegenwart von Salpetersäure, freiem Chlor oder von Eisenchlorid wirkt nicht störend. Die Methode ist jedoch auf farblose Amine, bezw. solche, die farblose Diazolösungen ergeben, beschränkt. Ferner darf die Lösung nicht ein gewisses Maß an freien Mineralsäuren überschreiten, da andernfalls die Nitrosierung des Indikators verhindert wird.

Indikatorpapiere von Metanilgelb oder Tropäolin 00 können durch Tränken von Filtrierpapier mit einer 1—3%igen Lösung der Natriumsalze dieser Farbstoffe hergestellt werden, die man kurz vor ihrem Gebrauch durch Einwirkung rauchender Salzsäure violett färbt. Die Empfindlichkeit dieser Reagenspapiere ist jedoch geringer als die von Jodstärkepapier.

Weitere, dem Metanilgelb ähnliche Farbstoffe, die Diphenylaminreste enthalten, waren dagegen nicht verwendbar. H. Brückner.

Leitfähigkeitstitrationen. Für genaue Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit hat E. Michalski[2]) zwei Geräte beschrieben. Bei diesen wird die Möglichkeit von Fehlern, die durch Auflösung von Glasbestandteilen, durch Hahnfett oder durch Verunreinigungen der Luft bedingt sind, weitgehend vermieden. Die erste der beiden Typen ist zu verwenden, wenn die Lösung während der Messung verdünnt wird, die zweite in dem Fall, wenn die Leitfähigkeit während der Bestimmung ansteigt. Einzelheiten über den Bau der Geräte sind in der Originalarbeit einzusehen.

Zu der Kritik von J. Pieper[3]) über die Genauigkeit der graphischen Auswertung konduktometrischer Titrationen haben J. Harms und K. F. Jahr[4]) eingehend Stellung genommen. Die

[1]) Anilinfarben-Ind. (russ.) **3**, 339 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3990 (1934). [2]) Roczniki Chem. **14**, 177 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2712 (1934). [3]) Ztschrft. f. Elektrochem. **40**, 844 (1934). — [4]) Ztschrft. f. Elektrochem. **41**, 130 (1935).

Verfasser konnten dabei zeigen, daß die Ablehnung dieser Arbeitsweise durch J. Pieper jeglicher Begründung entbehrt. Die konduktometrische Arbeitsweise stellt vielmehr ein durchaus exaktes und theoretisch begründetes Verfahren dar, das bei sachgemäßer Auswertung und richtiger Durchführung in zahlreichen Fällen eine wertvolle Ergänzung der älteren Titrierverfahren darstellt. Hierbei haben sich die von G. Jander und O. Pfundt[1]) entwickelten Meßgeräte besonders gut bewährt.

Vergleichende Bestimmungen über die Anwendbarkeit der Chinhydron-, Antimon- und Tellurelektroden für die Feststellung des Säuregehaltes organischer Lösungen von Benzoesäure, Ameisensäure, Salicylsäure, Oxalsäure oder Palmitinsäure haben O. Tomiček und J. Feldmann[2]) durchgeführt. Als Vergleichselektrode diente eine solche von Kalomel, die eine alkoholische gesättigte Kaliumchloridlösung und als elektrolytischen Stromschlüssel eine gesättigte Lösung von Lithiumchlorid in Amylalkohol enthielt. Die Titration erfolgte mit einer alkoholischen 0,1 n-Kalilauge. Bei zu geringer Leitfähigkeit wird der zu titrierenden Lösung zweckmäßig eine gesättigte Lösung von Lithiumchlorid in Amylalkohol zugegeben. Die besten Versuchsergebnisse wurden für ein Gebiet der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von 5,3—11,5 mit der Tellurelektrode erhalten, bei der die Einstellung des Potentials sehr schnell erfolgt. Anwendbar ist ferner auch die Antimonelektrode. Weitere Einzelheiten und ausführliche Arbeitsvorschriften über die Verwendbarkeit dieser Methode zur Bestimmung der Säurezahl von Mineralölen, des Säuregehaltes und der Verseifungszahl fetter Öle sowie von bituminösen Substanzen finden sich in der Originalarbeit. H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

O. Frhr. v. Lupin. W. Dehio. W. M. Hartmann. W. Fischbach. K. Schröder.

Über einige neuere Methoden in der analytischen Chemie veröffentlicht G. G. Longinescu[3]) als Beitrag zu einer Festschrift anläßlich des 60. Geburtstags Otto Ruffs eine längere Abhandlung. Wie der Verfasser einleitend vermerkt, haben die Erfahrungen einer 25jährigen Lehrtätigkeit auf analytischem Gebiet ihn veranlaßt, an Stelle der klassischen Methoden neuere zu setzen, die bei Aufwand von weniger Material und weniger Zeit zu einwandfreien Ergebnissen führen[4]). Manche von ihnen wurden von seinen Schülern bei ihren Arbeiten im Ausland angewendet und fanden überall Anerkennung. Andere fanden in ausländischen Büchern für analytische Chemie Aufnahme[5]).

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **85**, 276 (1931). — [2]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**, 408 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, 1, 442 (1935). — [3]) Bull. de Chim. pure et appl. **34** (1931). — [4]) Die beschriebenen Reaktionen, die z. T. unter den Namen der Schüler Longinescus in dessen Abhandlung zum erstenmal publiziert werden, sind übrigens nahezu alle bekannt und finden vielfach auch in andern Analysengängen Anwendung. Die Redaktion. — [5]) Analiza Calitativă de G. G. Longinescu, Bucuresti 1929, Vorwort.

I. Trennung und Nachweis der Metalle der zweiten analytischen Gruppe mit Hilfe von Schwefelwasserstoff.

Der Gang der Analyse ist folgender: Zuerst werden Arsen, Antimon, Zinn, dann Blei Kupfer, Cadmium, Quecksilber und Wismut identifiziert.

Nachweis von Arsen. Der ausgewaschene Sulfidniederschlag wird mit 10%iger Ammoncarbonatlösung und verdünntem Ammoniak übergossen und unter Umrühren 5 Minuten lang gekocht. Dabei geht das Arsensulfid in Lösung. Es wird filtriert und das Filtrat angesäuert. Ein ausfallender gelber Niederschlag zeigt die Anwesenheit von Arsen an, das in bekannter Weise nachgewiesen werden kann.

Nachweis von Antimon. Ein kleiner Teil des arsenfreien Sulfidniederschlags wird in ein Reagensglas gegeben und mit einigen *ccm* konz. Salzsäure versetzt. Man erwärmt leicht und setzt einige Zinkstückchen zu. Das Gemisch von Wasserstoff und Antimonwasserstoff wird angezündet: in die Flamme wird eine Porzellanschale gehalten: ein schwarzer glanzloser Antimonfleck, der in Natriumhypochloritlösung unlöslich ist, zeigt die Anwesenheit von Antimon an.

Nachweis von Zinn. Die von dem Nachweis von Antimon übriggebliebene Lösung wird so lange erwärmt, bis das Zink sich gelöst hat, und dann so stark als möglich konzentriert. Gibt man nur 1 Tropfen Mercurichloridlösung hinzu, so bildet sich bei Vorhandensein von Zinn ein Kalomelniederschlag, der, mit Ammoniak befeuchtet, schwarz wird.

Auflösung der zurückgebliebenen Sulfide in Euchlorin. Man bringt das Sulfidgemisch in eine Schale, bedeckt es mit so wenig wie möglich konz. Salzsäure und rührt mit einem Glasstab so lange um, bis sich der größte Teil des Niederschlags aufgelöst hat. Durch Zufügen einiger Kaliumchloratkrystalle wird die Auflösung vollständig. Das energisch oxydierende Gemisch von Chlor und Chlordioxyd (Euchlorin) löst die Sulfide vollständig.

Nachweis von Blei. Beim Abkühlen der obigen Lösung scheidet sich neben Schwefel Bleichlorid ab. Dieses wird mit Kaliumjodid nachgewiesen.

Nachweis von Quecksilber, Kupfer, Wismut und Cadmium. Zu der filtrierten Lösung fügt man allmählich so lange kleine Mengen festes Natriumcarbonat hinzu, bis sich ein geringer Niederschlag bildet, der durch Umrühren nicht mehr verschwindet. Es wird dann 8%ige Natronlauge zugesetzt und erwärmt, bis das blaue Kupferhydroxyd in schwarzes Kupferoxyd übergeht. Man filtriert warm, wobei Blei, Zinn und Antimon als Natriumplumbit, Natriumstannat und Natriumantimonat durch das Filter gehen, deren nochmaliger Nachweis später beschrieben wird.

Nachweis von Kupfer und Cadmium. Der Niederschlag wird auf dem Filter in verdünnter Salzsäure gelöst. Sodann wird Ammoniak in Überschuß zugesetzt, wobei Kupfer und Cadmium in Lösung gehen. Quecksilber und Wismut bleiben zurück.

Der Nachweis von Quecksilber und Wismut geschieht nach C. N. Theodosiu wie folgt: Der Quecksilber und Wismut ent-

haltende Niederschlag wird in wenig verdünnter Salzsäure gelöst. Man gibt einen Überschuß von Stannochlorid zu und filtriert das entstandene Kalomel ab. In die Lösung gibt man im Überschuß eine Lösung von Natriumhydroxyd, das mit dem Stannochloridüberschuß Natriumstannit bildet. Die Entstehung des schwarzen Niederschlags von metallischem Wismut identifiziert das Wismut.

Nach Margarete N. Badescu weist man Wismut und Quecksilber auf folgende Weise nach: Der Niederschlag wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit einem Überschuß von Natriumhydroxyd versetzt. Man erhält einen Niederschlag von gelbem Mercurooxyd und weißem Wismuthydroxyd. Ist der Niederschlag rein weiß, so enthält er kein Quecksilber, ist er gelblich, so kann er auch Wismut enthalten. Man dekantiert vom Niederschlag ab und übergießt ihn mit einem Überschuß von Kaliumjodidlösung. Das Mercurioxyd löst sich als Kaliummercurijodid.

Zweiter Nachweis von Blei, Zinn und Antimon. Nach dem Niederschlagen und Filtrieren von Quecksilber, Wismut, Kupfer und Cadmium gibt man in die Lösung tropfenweise Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion, wobei sich das Blei als weißes Bleisulfat niederschlägt. Es kommt oft vor, daß diese Reaktion nicht mehr eintritt, da schon am Anfang alles Blei als Bleichlorid ausgefallen ist. (Die Fällung als $PbCl_2$ ist niemals vollständig. Die Redaktion).

Der Nachweis von Zinn und Antimon geschieht wie folgt: Man bringt in die Lösung konz. Salzsäure und zwei bis drei Eisennägel hinein. Das Antimon setzt sich in Form schwarzer Flocken teilweise auf den Nägeln ab. Nach mehreren Stunden filtriert man und löst das von den Nägeln entfernte Antimon in Königswasser. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und das Antimon als orangefarbenes Antimonsulfid erkannt. Nach der Trennung vom Antimon bringt man in die Lösung einige Stückchen Zink. Es bildet sich Stannochlorid, das durch Bildung von Kalomel nachgewiesen werden kann.

II. Nachweis von Natrium und Kalium.

In Zusammenarbeit mit Gabriela Chaborski[1]) wurde folgende Methode ausgearbeitet. Ungefähr 2 *g* Analysensubstanz werden unter dem Abzug ausgeglüht, bis kein weißer Rauch mehr entweicht. Es werden die Ammon-, Quecksilber- und Arsensalze entfernt und organische Substanzen sowie Komplexverbindungen und Kaliumpermanganat zerstört. Die feste, ausgeglühte Substanz wird in ein etwa 100 *ccm* großes Becherglas gebracht und mit 5 *ccm* destilliertem Wasser versetzt. Nun wird bis zum Kochen erwärmt. 30 *ccm* Bariumcarbonatbrei (20 *g* Bariumcarbonat für 100 *ccm* Wasser) werden sodann zugegossen; die Mischung wird 15 Minuten lang gekocht. Während dieser Zeit gehen alle Metalle in unlösliche Carbonate oder Hydroxyde über, außer den Natrium- und Kaliumsalzen (Sr, Ca, Mg? Die Redaktion).

Zusammen mit den Natrium- und Kaliumsalzen gehen auch die löslichen, mit den Säuren der ausgefällten Metalle gebildeten Bariumsalze

[1]) Bull. de Chim. pure et appl. **26**, 3 (1923); vergl. diese Ztschrft. **65**, 421 (1924/25).

in Lösung. Dieses Barium wird mit Natrium-, bezw. Kaliumsulfat entfernt.

Nachweis von Natrium. Etwa ¼ der Mischung bringt man in ein Reagensglas und gibt tropfenweise etwa 2 *ccm* einer 10%igen Kaliumsulfatlösung zu. Nach dem Filtrieren gießt man in die klare Lösung 2 *ccm* einer Kaliumpyroantimonatlösung. Um die Bildung von übersättigten Lösungen des Natriumpyroantimonats zu verhindern, läßt man aus einer Pipette ½ *ccm* Alkohol in die Flüssigkeit hineinfallen. Das Natriumpyroantimonat krystallisiert augenblicklich, selbst wenn sich nur 0.1 *mg* Natrium in der Lösung befindet. Zur Prüfung fügt man das doppelte Volumen Wasser zu und schüttelt kräftig durch. Nur wenn der Niederschlag nicht verschwindet, ist Natrium vorhanden.

Nachweis von Kalium. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, läßt man in die klare Flüssigkeit einige Tropfen einer 20%igen Natriumsulfatlösung hineinfallen. Bildet sich dabei ein Niederschlag, so gibt man weitere 2 *ccm* der Natriumsulfatlösung hinzu, mischt das Ganze gut durch und filtriert so oft, bis das Filtrat klar ist. Hierauf verdampft man bis auf 3 *ccm*, bringt die eingeengte Lösung in ein Reagensglas und setzt Natriumbitartrat bis zur sauren Reaktion zu. Nun tropft man so viel Benzin darauf, daß sich eine einige *mm* dicke Schicht bildet, schließt das Reagensglas mit dem Finger und schüttelt kräftig. Der Niederschlag von Kaliumbitartrat, der sich meistens sofort bildet, steigt an den Glaswänden in die Höhe bis zur Glasmündung.

III. Niederschlagen von Eisen, Chrom, Mangan aus der Schwefelammoniumgruppe.

Eufrosina Petrescu[1]) hat folgende Methode ausgearbeitet: Man prüft mit Kaliumferricyanid in der salzsauren Lösung auf Eisen, gibt 5 *ccm* Ferrichloridlösung hinzu, erwärmt bis zum Kochen und fügt bis zur alkalischen Reaktion Natriumhydroxyd hinzu. Das Eisen fällt als braunes körniges Ferriferrohydroxyd, das die Filtration erleichtert. Mangan und Chrom fallen als Hydroxyde. In die Mischung gießt man sodann ein gleiches Volumen Natriumhydroxydlösung, kocht das Ganze 2–3 Minuten, filtriert warm und wäscht den Niederschlag 2mal mit heißer Natriumhydroxydlösung. Zink und Aluminium gehen vollständig in Lösung[2]).

Nachweis von Chrom nach Gabriela Chaborski[3]). Eine kleine Menge Niederschlag übergießt man in einem Reagensglas mit 2 *ccm* einer frischen Natriumhypochloritlösung und erwärmt bis zum beginnenden Sieden. Das Chromhydroxyd löst sich dabei unter Bildung von gelbem Chromat auf.

Nachweis von Mangan. Eine größere Menge des Niederschlags wird in einer Schale mit 10—15 *ccm* frischer Natriumhypochlorit-

[1]) Bull. de Chim. pure et appl. **27**, Nr. 1–3 (1924); vergl. diese Ztschrft. **77**, 370 (1929). – [2]) Bei Gegenwart von Chrom geht nicht alles, vielleicht überhaupt kein Zink in Lösung. Siehe R. Fresenius, Anleitung zur qualitativen Analyse, 17. Aufl., S. 235 (1919). Die Redaktion. – [3]) Bull. de Chim. pure et appl. **26**, Nr. 1—3 (1923).

lösung 5 Minuten lang gekocht. Ist die geklärte Flüssigkeit violett, so ist Mangan nachgewiesen. Die violette Färbung ist jedoch nicht charakteristisch; denn manchmal wird Eisen zu Natriumferrat oxydiert, das ebenfalls eine violette Lösung gibt. Zur Sicherheit wird filtriert, wobei das violette Natriumpermanganat von der Cellulose des Filters zu grünem Natriummanganat reduziert wird.

Nachweis des Chroms und Mangans auf trockenem Weg von C. V. Theodosiu. Eine kleine Menge des Niederschlags wird in einer Porzellanschale mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat zusammengemischt und bis zum Schmelzen erwärmt. Es geht nur (? Die Redaktion) das Chrom in gelbes Chromat über. Zum Nachweis des Mangans setzt man noch Natriumhydroxyd zu, um das grüne Manganat zu erhalten.

IV. a) Nachweis von Salpetersäure als Nitrobenzol von Gabriela Chaborski[1]).

In ein Reagensglas gibt man einige *cg* der zu analysierenden Substanz. 2—3 Tropfen Benzol und etwa ½ *ccm* konz. Schwefelsäure. 1 Minute wird das Glas kräftig geschüttelt, wobei die konz. Schwefelsäure die Salpetersäure in Freiheit setzt. Diese reagiert mit dem Benzol unter Bildung von Nitrobenzol, welches an dem Bittermandelgeruch erkannt werden kann.

In Gegenwart von Bromiden und Jodiden kann der Geruch nicht mehr festgestellt werden. Man entfärbt mit Natronlauge, füllt dann das Reagensglas mit Wasser und kann dann unschwer etwa gebildetes Nitrobenzol feststellen.

Hat man bei den vorhergehenden Untersuchungen Kaliumchlorat festgestellt, so muß man die konz. Schwefelsäure bis zur Zerstörung des Chlorats tropfenweise zugeben.

b) Nachweis der Salpetersäure als Fuchsin nach Th. I. Pirtea[2]).

Das bei der vorigen Methode erhaltene Nitrobenzol wird in Anilin übergeführt, welches leicht mit Chlorkalk nachweisbar ist.

Man verfährt anfangs wie unter a). Das gebildete Nitrobenzol wird nach Verdünnen mit Wasser mit 1 *g* Zinkstaub zu Anilin reduziert. Man teilt die Mischung in zwei Teile. Zu dem einen Teil gibt man Natronlauge und Chlorkalk. Das Auftreten einer blauvioletten Farbe zeigt Anilin an. Der zweite Teil wird mit festem Quecksilberchlorid versetzt und in einem Reagensglas unter dem Abzug vorsichtig zur Trockne gebracht, bis eine rotgrüne Farbe erscheint. Nach dem Erkalten gibt man in das Reagensglas einige *ccm* Alkohol, welcher die rotviolette Farbe des Fuchsins sofort aufnimmt.

V. Nachweis von Salzsäure in Gegenwart von Brom- und Jodwasserstoff von Gabriela Chaborski[3]).

[1]) Bull. Sect. Scient. Acad. Roum. **6**, 176 (1920); vergl. diese Ztschrft. **62**, 467 (1923); **96**, 49 (1934); Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., S. 140 (1931). — [2]) Bull. de Chim. pure et appl. **34**, Nr. 1—6 (1931); vergl. diese Ztschrft. **96**, 50 (1934). — [3]) Bull. Sect. scient. Acad. Roum. 1920, S. 122.

Das Verfahren beruht auf der Bildung von Äthylen, welches sich mit Brom und Bromwasserstoff, nicht aber mit Chlorwasserstoff verbindet.

Etwa 5 *g* der festen Substanz werden in ein trockenes Reagensglas gebracht. In einen Trichter legt man ein Filter, das man erst mit einer kleinen Menge destilliertem Wasser, dann mit 5%iger Silbernitratlösung bespritzt hat. In das Reagensglas gießt man etwa 5 *ccm* einer Mischung, die aus einem Teil konz. Schwefelsäure und zwei Teilen Alkohol besteht, und setzt den Trichter umgekehrt auf die Glasmündung. Es wird nun vorsichtig erwärmt und einige Minuten gekocht. Die Salzsäure wird dabei in Freiheit gesetzt und bildet mit dem Silbernitrat des Filters Silberchlorid. Das Silberchlorid wird später mit Ammoniak heruntergelöst. Das Brom wird von dem entstandenen Äthylen absorbiert. Jod und Jodwasserstoff, die sich mit dem Äthylen nicht verbinden, entweichen aus dem Reagensglas und bilden auf dem Filter in Ammoniak unlösliches Silberjodid. Da sich ein Teil der Salzsäure mit dem Alkohol zu gechlortem Äther verbindet, kann diese Methode nicht als quantitative angewendet werden.

VI. Qualitative und quantitative Bestimmung der Salzsäure bei Gegenwart von Brom- und Jodwasserstoff von Margareta N. Badescu[1])

VII. Quantitative Bestimmung des Brom- und Chlorwasserstoffs von Th. I. Pirtea[2]).

VIII. Erkennung von Chlorwasserstoffspuren bei Gegenwart von großen Mengen Bromwasserstoff von Th. I. Pirtea[3]).

IX. Quantitative Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff von Th. I. Pirtea[4]).

X. Qualitative und quantitative Bestimmung der Salzsäure in Gegenwart von Bromwasserstoff als Perchromsäure, Chromioxyd und Bariumchromat von Ilie I. Prundeanu[5]).

a) Die qualitative Erkennung geschieht durch die intensiv blaue Farbe der Perchromsäure wie folgt: Wie gewöhnlich werden das Gemisch von Kaliumbichromat und konz. Schwefelsäure und das Gemisch des Chlorids und Bromids in einem Reagensglas erwärmt. Während der Erwärmung hält man an die Glasmündung eine mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd bespritzte Porzellanschale. Durch Zersetzung bildet das Chromylchlorid die stark blaue Perchromsäure, die charakteristischer ist als das gelbe Bleichromat. Ist Brom vorhanden, so fallen seine Dämpfe, da sie schwer sind, vor der Glasmündung nach unten und nur das Chromylchlorid erreicht die Schale. Diese Reaktion ist viel sicherer, wenn die Brom- und Chromylchloriddämpfe wie gewöhnlich durch ein paar Tropfen Ammoniak enthaltendes Wasser geführt werden.

[1]) Bull. Sect. scient. Acad. Roum. **10**, Nr. 6, 2 (1927); vergl. diese Ztschrft. **86**, 256 (1931). [2]) Vergl. diese Ztschrft. **86**, 257 (1931). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **86**, 322 (1931). [4]) Vergl. diese Ztschrft. **86**, 321 (1931). — [5]) Bull. de Chim. pure et appl. **34**, Nr. 1—6 (1931); vergl. diese Ztschrft. **94**, 53 (1933).

Man teilt die Lösung in zwei Teile. Einer davon wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert: dazu wird Wasserstoffsuperoxyd getropft. Die blaue Farbe erscheint sofort. In den anderen Teil gibt man eine kleine Menge einer Lösung von schwefliger Säure und erwärmt bis zum Kochen, wobei die Lösung sich grün färbt. Mit Ammoniak fällt man das Chromhydroxyd.

b) Die quantitative Bestimmung geschieht durch vollständige Destillation des Chromylchlorids und Broms aus einem 200 *ccm*-Kolben. Das Destillat wird in Ammoniakwasser aufgefangen und auf 200 *ccm* aufgefüllt. Zu 50 *ccm* der Lösung fügt man schweflige Säure zu, erwärmt, fällt das Chromhydroxyd mit Ammoniak und filtriert. Filtrat und Waschwässer fängt man auf und fällt darin die Bromide und Chloride wie gewöhnlich. Das Chlor wird direkt aus dem Chromioxyd bestimmt, wobei man auf ein Atom Chrom zwei Atome Chlor rechnet. Das Brom wird indirekt bestimmt, indem von dem Gesamtgewicht der Silberhalogenide das direkt gefundene Chlor abgezogen wird.

O. Frhr. v. Lupin.

Eine gemeinsame volumetrische Bestimmung von Chrom, Mangan und Vanadin in Stählen mit Diphenylamin als Indikator ist von C. S. Muchina und M. G. Solotarewa[1]) ausgearbeitet worden. Die Methode beruht auf einer gleichzeitigen Titration, wobei nach entsprechender Oxydation zuerst die Summe der Chromate, Vanadate und Permanganate erhalten wird und darauf nach der Zerstörung der letzteren die Summe der Chromate und Vanadate und zuletzt nach besonderer Oxydation des Vanadins und neuer Titration nur dieses bestimmt wird. Die Titration wird mit Ferrosalzlösung in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Diphenylamin als Indikator ausgeführt. Der Endpunkt der Titration ist an dem Übergang von der dunkelblauen oder violetten Färbung in eine grasgrüne zu erkennen.

Ausführung der Titration: Man löst 1—2 *g* des Stahls in 20—25 *ccm* 20%iger Schwefelsäure, oxydiert mit 2 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) und kocht bis zur Entfernung der Stickoxyde. Darauf setzt man 10 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) zu, verdünnt mit Wasser auf etwa 200 *ccm* und fügt 3—5 *ccm* einer etwa 0,1 n-Silbernitratlösung sowie 2 *g* Kaliumpersulfat zu. Es darf in keinem Fall Ammoniumpersulfat angewandt werden, da dasselbe die Verfärbung des Indikators beeinflußt. Nach Auflösung des Kaliumpersulfats kocht man die Lösung 20—25 Minuten, kühlt ab und titriert mit einer 0,1 n-Ferrosulfatlösung bis zum Verblassen der Permanganatfärbung, setzt dann 3 Tropfen 1%iger Diphenylaminlösung zu, die man sich durch Lösen von Diphenylamin in Phosphor- oder Schwefelsäure herstellt, und titriert bis zum Übergang der dunkelblauen Färbung in eine grasgrüne (Titration 1, Mn + Cr + V). Zur titrierten Lösung gibt man von neuem 2 *g* Kaliumpersulfat, erwärmt bis sich das Persulfat gelöst hat, kocht noch 5 Minuten und gibt 15—20 *ccm* Salzsäure (1:1) zu. Nach Entfernung des Chlors und Aufhellung der Lösung durch 5—10 Minuten langes Kochen kühlt man wieder ab, setzt 3 Tropfen Diphenylaminlösung

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 881 (1934).

hinzu und titriert von neuem bis zum obengenannten Farbumschlag (Titration 2, Cr + V).

Zur weiteren Oxydation des Vanadins setzt man in der Kälte einen geringen Überschuß einer etwa 0,1 n-Permanganatlösung bis zum Bestehenbleiben einer deutlichen Rosafärbung hinzu, wobei Chrom nicht oxydiert wird, zerstört den Überschuß des Permanganats durch Zugabe einiger Tropfen 0,5 n-Natriumnitritlösung und gibt sofort 3—5 *g* Harnstoff zu. Nach 15 Minuten setzt man wieder 3 Tropfen Diphenylaminlösung hinzu und titriert zum drittenmal, verwendet aber hierzu am besten eine 0,02 n-Ferrosulfatlösung (Titration 3, V).

Die Ferrosulfatlösungen stellt man am besten gegen 0,1 n-und 0,02 n-Kaliumbichromatlösung, wobei man der letzteren genau wie bei der Analyse die entsprechenden Mengen Schwefel- und Phosphorsäure sowie 3 Tropfen der Diphenylaminlösung zusetzt und bis zum Umschlag nach Grün titriert.

Fe, Cu, Zn, Co, Ni, Ti und Mo stören bei dieser Methode nicht, wohl aber Wolfram, das die Blaufärbung des Diphenylamins verhindert. Außer dieser Arbeitsweise geben Muchina und Solotarewa noch zwei weitere zur Bestimmung von Chrom und Vanadin in schwefelsaurer und salzsaurer Lösung an, wobei sie Kaliumbichromat (unter Zusatz von arseniger Säure) als Oxydationsmittel verwenden. Hierbei wirkt der Sauerstoff des Bichromats in zwei Richtungen. Es wird Vanadin von der vierwertigen zur fünfwertigen Stufe, Arsen von der dreiwertigen zur fünfwertigen oxydiert.

Man löst den Stahl wie oben, setzt jedoch keine Phosphorsäure zu, sondern gleich nach Entfernung der Stickoxyde die Silbernitratlösung und das Kaliumpersulfat und verdünnt die schwefelsaure Lösung auf etwa 100 *ccm*. Nach Lösung des Persulfats durch Erwärmen setzt man 10 *ccm* Salzsäure (1:1) zu und kocht etwa 5 Minuten zur Entfernung des Chlors. Nach dem Abkühlen gibt man 3 Tropfen Diphenylaminlösung, sowie 5 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) zu und titriert mit 0,02 n- oder 0,1 n-Ferrosulfatlösung zur Bestimmung der Gesamtsumme von Cr und V.

Dann gibt man etwa 20 *ccm* 0,3 n-Kaliumbichromatlösung und etwa 25 *ccm* einer 0,3 n-Lösung von arseniger Säure und nach 1 Minute 1 Tropfen einer 0,0025 m-Lösung von Kaliumjodat zu und titriert nach einer weiteren Minute das Vanadin mit 0,02 n-Ferrosulfatlösung.

$$\% \text{ Cr} = \frac{(K^1 - K^2).0{,}03467}{a}, \quad \% \text{ V} = \frac{K^2.0{,}102}{a},$$

wobei a die Einwage, K^1 die Anzahl der bei der ersten Titration verbrauchten *ccm* und K^2 die bei der zweiten Titration verbrauchten *ccm* 0,02 n-Ferrosulfatlösung bedeutet. 0,03467 ist der Faktor zur Berechnung des %-Gehalts an Chrom und 0,102 der gleiche Faktor für Vanadin.

Bei dieser Ausführung läßt sich die Vanadinbestimmung gut zwei- bis dreimal kontrollieren; man braucht nur der titrierten Lösung jedesmal wieder je 20 *ccm* der 0,3 n-Bichromatlösung und der Lösung von arseniger

Säure zuzusetzen und kann nach 1 Minute die wiederum gebläute Lösung titrieren.

Um die Bestimmung in salzsaurer Lösung auszuführen, löst man 2—3 *g* der Probe in 50 *ccm* Salzsäure (1:1) in einem 250 *ccm*-Meßkolben, oxydiert durch Zugabe von 10 *ccm* 30%igem Wasserstoffsuperoxyd, kocht zur Zerstörung des Überschusses, kühlt ab und füllt zur Marke auf. Dann pipettiert man zwei Proben zu je 100 *ccm* ab und bestimmt in der einen Probe Chrom und Vanadin zusammen und in der zweiten nur das Vanadin.

Zu den ersten 100 *ccm* (Cr + V) der Lösung setzt man so viel krystallisierte Soda oder soviel einer gesättigten Sodalösung zu, daß sich der dabei gebildete Niederschlag eben noch löst, dann etwa 70 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung, füllt mit Wasser auf 200 *ccm* auf und erhitzt fast bis zum Kochen. Dann gibt man 3—5 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung und 20 *ccm* Salzsäure (1:1) zu und kocht bis zur Vertreibung des Chlors und bis zum Zusammenballen des Silberchlorids. Nach dem Abkühlen gibt man 5 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) und 3 Tropfen Diphenylaminlösung zu und titriert dann mit 0,1 n-Ferrosulfatlösung. Zu den zweiten 100 *ccm* (V) gibt man zuerst 0,1 n-Permanganatlösung bis zur bestehenden Rosafärbung in der Kälte zu, dann 2 Tropfen einer 0,0025 m-Lösung von Kaliumjodat und ein wenig einer n-Lösung von arseniger Säure zur Zerstörung des Permanganatüberschusses zu. Nach 1 Minute erfolgt dann die Zugabe von 3 Tropfen der Diphenylaminlösung und die Titration mit 0,02 n-Ferrosulfatlösung. Auch hier erfolgt die Berechnung wie oben nach dem Schema

$$\% \text{ Cr} = \frac{(K^1 - K^2) \cdot 0{,}1733}{a}, \quad \% \text{ V} = \frac{K^2 \cdot 0{,}102}{a}.$$

Diese drei Methoden ermöglichen es, die Bestimmung in kurzer Zeit auszuführen. W. Dehio.

Phosphor und Vanadin. Die Bestimmung der Phosphorsäure neben Arsensäure, Vanadinsäure und Tonerde, welche zusammen in dem Mineral Vanadinit vorhanden sind, läßt sich nach A. Travers und M. N. Lu[1]) in der von F. P. Treadwell angegebenen Weise nicht gut ausführen. Das zur vierwertigen Stufe reduzierte Vanadin wird bei der in salpetersaurer Lösung erfolgten Fällung mit Molybdänlösung langsam wieder aufoxydiert und gibt dadurch Anlaß zu fehlerhaften Resultaten.

Die Phosphorsäure läßt sich aber leicht von Vanadinsäure und Arsensäure trennen, wenn man die Substanz im Chlorwasserstoffstrom erhitzt, wobei die Phosphorsäure unangegriffen bleibt, während die Vanadinsäure als $VOCl_3$ bei 400° C abdestilliert und das Arsen unter denselben Bedingungen bei 450° C flüchtig ist. Bei Steigerung der Temperatur auf 800° C sublimiert auch das Eisen ab, und es bleiben in dem Schiffchen nur Phosphorsäure und Tonerde zurück, deren Trennung weiter keine Schwierigkeiten mehr bietet.

Die Arsenbestimmung im Vanadinit läßt sich durch direkte Destillation ausführen; zur Bestimmung des Vanadins schmelzt

[1]) Compt. rend. **196**, 703 (1933).

man das Mineral mit Kaliumbisulfat, löst die Schmelze in Wasser und oxydiert durch Zusatz von Brom. Den Überschuß von Brom beseitigt man durch Kochen und titriert das nun in fünfwertiger Form vorliegende Vanadin mit Titan III-chlorid oder mit Eisen II-sulfat und Diphenylamin.

Zur Trennung und Bestimmung von Titan und Vanadin in Ti- und V-haltigen Eisensorten trennt man nach P. Duez[1]) zunächst Titan und Vanadin zusammen mit etwas Zinkoxyd und Kieselsäure durch Fällung mit Zinkoxyd von den übrigen Bestandteilen ab. Die Kieselsäure wird dann mit Flußsäure verflüchtigt und das zurückbleibende Gemisch der drei Körper durch Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat aufgeschlossen. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser geht das Vanadin als Vanadat in Lösung und wird nach entsprechender Behandlung mit Permanganat titriert. In dem wasserunlöslichen Teil bestimmt man das Titan gewichtsanalytisch als TiO_2.

Zum Nachweis des Phosphat-Ions, das oft zwecks Konservierung den Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt wird, ist die direkte Prüfung mit Molybdänlösung ungeeignet. J. Daliétos[2]) gibt hierzu an, daß eine mit Salpetersäure und Molybdänlösung versetzte Wasserstoffsuperoxydlösung eine schon in der Kälte eintretende und beim Erwärmen stärker werdende Gelbfärbung annimmt, die auch bei Abwesenheit von Phosphat-Ion durch Bildung der gelb gefärbten Permolybdänsäure entsteht und Anlaß zu Irrtümern gibt. Durch diese Reaktion ist noch 1 γ H_2O_2 deutlich nachweisbar.

Um Phosphat-Ion im Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen, muß man die zu untersuchende Lösung zur Zerstörung von H_2O_2 auf dem Wasserbad zur Trockne verdampfen, den Rückstand mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure aufnehmen und diese Lösung durch Zusatz von Ammonmolybdatlösung und Erwärmen auf 50° C prüfen. Ein gelber krystallinischer Niederschlag deutet mit Sicherheit auf Phosphorsäure.

Bei der colorimetrischen Bestimmung des Phosphors nach der Molybdatmethode kann nach D. R. Davies und W. C. Davies[3]) die störende Wirkung etwa vorhandener Pyrophosphorsäure, Glycerophosphorsäure, Citronensäure, Oxalsäure und Brenztraubensäure, Weinsäure, Äpfelsäure und Milchsäure durch Erhöhung des Molybdänzusatzes behoben werden. Die von der Menge der störenden Körper abhängige Höhe des Mehrzusatzes von Molybdän ist für jeden einzelnen Körper aus Tabellen zu entnehmen. W. M. Hartmann.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Aluminium in eisenhaltigen Kupfer-Zinklegierungen empfiehlt M. I. Schubin[4]) die Fällung des Aluminiums als Phosphat in Gegenwart von Weinsäure. Um das Eisen zu fällen, versetzt er die ammoniakalische tartrathaltige Lösung mit einer Natriumsulfidlösung (die er durch Sättigung von 20%iger Natronlauge mit Schwefelwasserstoff herstellt) und Ammoniak, filtriert und fällt dann in einem

[1]) Bull. Ass. techn. Fonderie 8, 277 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 444 (1935). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **217**, 346 (1934). — [3]) Biochem. Journ. **26**, 2046 (1932); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 577 (1934). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 889 (1934).

aliquoten Teil des neutralen oder schwach essigsauren Filtrates das Aluminium durch Zugabe von Ammonphosphat.

Bei der Fällung des Eisens ist folgendes zu beachten: Die schwefelsauren Lösungen sollen so viel Schwefelsäure enthalten als etwa 25—30 *ccm* einer 1:3 verdünnten Säure entspricht, da sonst ein Teil des Eisens leicht in kolloidaler Form gelöst bleibt. Auch soll man die Lösung noch vor Zugabe der Natriumsulfidlösung auf 80° erwärmen und ihr etwa 0,07—0,1 *g* festes Natriumsulfid zugeben. Beim Neutralisieren der Lösung mit Ammoniak soll vom letzteren ein Überschuß von 3—4 *ccm* auf ein Volumen von 250 *ccm* zugegeben werden: endlich genügen 1½—2 *ccm* der Natriumsulfidlösung und 0,5—1,0 *g* Weinsäure für einen Gehalt von 0,1—0,12 *g* Eisen. Die so hergestellte und behandelte Lösung wird nach Fällung des Eisens auf 20° abgekühlt, dann in einem Meßkolben auf 250 *ccm* aufgefüllt und durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. 200 *ccm* des Filtrats werden mit 15 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:3) angesäuert, der Schwefelwasserstoff wird durch Kochen entfernt und die Lösung vom abgeschiedenen Schwefel abfiltriert. Das Filtrat neutralisiert man mit Ammoniak, säuert schwach mit Essigsäure an und setzt 2 *g* Ammonphosphat hinzu. Dann erwärmt man bis zum Kochen, läßt den Niederschlag sich absetzen, sammelt ihn auf einem Filter und wäscht ihn mit einer 1—1½%igen Ammonacetatlösung aus, worauf er getrocknet, verascht und gewogen wird.

Um die Bestimmung in Gegenwart großer Mengen Fe, Cu und Zn auszuführen, bestimmt man in der Lösung das Kupfer zuerst elektrolytisch. Dann fällt man durch Zugabe von Ammoniak in geringem Überschuß, um das Zink in Lösung zu halten, das Eisen und Aluminium. Diesen Niederschlag sammelt man auf einem Filter und wäscht ihn 1—2mal mit einer 2%igen Ammonsulfatlösung, die im Liter 3—5 *ccm* Ammoniak enthält. Den ausgewaschenen Niederschlag löst man in 30 *ccm* heißer verdünnter Schwefelsäure, gibt die Weinsäure zu und fällt nach der Neutralisation mit Ammoniak das Eisen zusammen mit den noch vorhandenen Spuren von Zink und Mangan in der oben angegebenen Weise mit Natriumsulfid und bestimmt dann im Filtrat das Aluminium.

Die Methode wurde auch an Legierungen, die Cu, Mn, Fe, Sn, Zn und Al enthielten, ausprobiert, wobei 2½—3 *g* der Legierungen in Salpetersäure gelöst und zuerst das Sn durch Fällung und dann das Cu elektrolytisch entfernt wurden. Die mit diesen Legierungen sowie auch die mit Lösungen reiner Salze ausgeführten Beleganalysen zeigen gute Resultate, die bei Einwagen von 2,5—5,0 *g* um höchstens 0,01—0,02% zu geringe Werte aufweisen. W. Dehio.

Eine Schnellanalyse von Aluminiumlegierungen haben I. J. Klinow und T. I. Arnold[1]) ausgearbeitet, bei der sie Silicium, Eisen und Kupfer colorimetrisch, Zink elektrolytisch bestimmen und das Aluminium aus der Differenz berechnen. Hierzu sind folgende Lösungen erforderlich: 1. 20%ige Kalilauge (dieselbe muß frei von Si sein und soll in paraffinierten Flaschen

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 894 (1934).

aufbewahrt werden), 2. 2%ige Kalilauge zum Auswaschen, 3. verdünnte Salpetersäure (3:1), 4. 25%iges Ammoniak, 1:1 verdünnt, 5. 25%iges Ammoniak, 6. verdünnte Salzsäure (1:1), 7. verdünnte Schwefelsäure (1:1), 8. Eisessig, 9. wäßrige 30%ige Lösung von Sulfosalicylsäure, 10. wäßrige 10%ige Ammonmolybdatlösung, 11. Standardlösung von Natriumsilicat, die genau 0,0022 *g* Si in 10 *ccm* enthalten soll und in paraffinierten Flaschen aufzubewahren ist, 12. Standardkupferlösung, die in 10 *ccm* 0,066 metallisches Kupfer enthalten soll, 13. eine Standardeisenchloridlösung, die in 10 *ccm* 0,0175 *g* Fe enthält. Zur Ausführung der Analyse löst man 1 *g* der Legierung durch Erhitzen in der 20%igen Kalilauge, filtriert vom Eisenkupferniederschlag durch ein mit der 2%igen Kalilauge angefeuchtetes Filter in einen 200 *ccm*-Meßkolben ab und wäscht den Niederschlag zwei- bis dreimal mit der 2%igen Kalilauge und dann zweimal mit Wasser aus. Filter und Niederschlag setzt man auf einen anderen Kolben und löst den Niederschlag mit warmer verdünnter Salpetersäure. Vom alkalischen Filtrat, welches Al, Si und Zn gelöst enthält, entnimmt man nach dem Auffüllen so viel, als 0,75 *g* der Einwage entspricht, und fällt in diesem Anteil das Zink elektrolytisch auf einer verkupferten Elektrode bei 2 Amp. und 3,5 V., wobei die Fällung in 35 bis 40 Minuten beendet ist. In dem Rest des alkalischen Filtrats (entspr. 0,25 *g* Einwage) bestimmt man unterdessen Si colorimetrisch, indem man der Lösung 5 *ccm* der verdünnten Schwefelsäure zugibt, abkühlt und 15 bis 20 *ccm* der Lösung 10 (Ammonmolybdatlösung) zusetzt und auf 100 *ccm* auffüllt. Die Vergleichslösung stellt man sich nebenbei her, indem man 10 *ccm* der Standardlösung (Lösung 11) in einen 100 *ccm*-Meßkolben bringt, dann 10 *ccm* Eisessig und nach Durchmischen 2,5 *ccm* Ammonmolybdatlösung (Lösung 10) zusetzt und nun zur Marke auffüllt. Nach 5 Minuten langem Stehen können beide Lösungen colorimetriert werden. Die Lösungen müssen in diesem Falle verschieden behandelt werden, da die zu untersuchende Lösung noch Al und Zn enthält, wodurch in jedem Falle in ihr Trübungen auftreten, die den colorimetrischen Vergleich unmöglich machen, was durch den Schwefelsäurezusatz verhindert wird. Nach vielen Versuchen wurde dieser Weg gefunden, um in beiden Lösungen einen gleichen p_H-Wert zu erhalten, bei dem die Molybdänverbindung eine beständige Färbung ergibt.

Zur Bestimmung des Kupfers und Eisens neutralisiert man die salpetersaure Lösung mit Ammoniak und setzt zur Fällung des Eisens einen Überschuß von 20 *ccm* Ammoniak zu. Man filtriert in einen 250 *ccm*-Meßkolben ab, wäscht den Niederschlag mit schwachem Ammoniak aus und füllt das Filtrat zur Marke auf. Gleichzeitig pipettiert man 10 *ccm* der Standardkupferlösung in einen 250 *ccm*-Meßkolben, fügt ebensoviel Ammoniak zu, als die zu untersuchende Lösung enthält, füllt dann auf und vergleicht beide Lösungen im Colorimeter.

Das ausgefällte Eisen wird unterdessen auf dem Filter in erwärmter verdünnter Salzsäure (1:1) gelöst und die Lösung in einen 1 *l*-Meßkolben gebracht; dann setzt man 10—15 *ccm* der 30%igen Sulfosalicylsäurelösung (Lösung 9) bis zur bleibenden Violettfärbung hinzu und darauf

Ammoniak bis zum Umschlag nach Gelb. Man füllt auf und vergleicht die Gelbfärbung mit der einer ebenso behandelten Standardlösung.

Die colorimetrischen Versuche wurden in dem bekannten Colorimeter nach Duboscq ausgeführt, wobei Aluminiumlegierungen mit Gehalten an Si bis 1%, Fe bis 2%, Cu 1—8%, Zn bis 2,5% verwendet und gute Resultate erhalten wurden. W. Dehio.

Zinn. Über die Verwendung des Kakothelins zum SnII-Nachweis berichten I. Laird Newell, J. B. Ficklen und L. S. Maxfield[1]). Das Reagens wird aus Brucin durch Behandlung mit HNO_3 hergestellt. Zu den Versuchen benutzten die Verfasser 0,1 *ccm* einer wäßrigen Kakothelinlösung (0,25 *g* in 100 *ccm*). Diese Menge wird zu 10 *ccm* der zu untersuchenden, höchstens 0,01 m-Lösung zugesetzt. Dabei tritt eine charakteristische Amethystfarbe auf, die im Colorimeter verglichen werden kann.

In wäßriger Lösung ist die Empfindlichkeit für Zinn 2:1 Million und in salzsaurer Lösung (30 Millival) erhöht sie sich auf 1:1 Million. In schwefelsaurer Lösung (30 Millival) ist der Nachweis viel unempfindlicher (60:1 Million) und in salpetersaurer Lösung (30 Millival) entsteht überhaupt keine Färbung. Die Färbungen verschwinden nach einigen Stunden.

Der Nachweis ist für Zinn nicht spezifisch. SbIII gibt in Konzentrationen von 0,01 m an mit dem Reagens ebenfalls eine Färbung. Störend wirken außerdem HgII. CrO_4''. CrIII. HNO_3, die Reduktionsmittel wie Sulfit, Bisulfit, Hydrosulfit, TiIII (alle schon in geringer Menge) und die Lösungen von CoII, CuI, CuII, FeIII, NiII und Vanadat. Ebenso hindern Molybdat und ähnliche Ionen, die mit Zinn reagieren, die Prüfung. W. Fischbach.

Nachweis und Bestimmung des Eisens. Nachweis des Eisens. Das Diisonitrosoaceton haben I. V. Dubský und M. Kuraš[2]) als empfindliches Reagens auf zweiwertiges Eisen verwendet. Mischt man 5 *ccm* einer FeII-salzlösung[3]) mit 1 *ccm* einer 1%igen Lösung von Diisonitrosoaceton und setzt zur Abstumpfung der Säure Ammonacetat zu, so nimmt die Flüssigkeit eine intensiv blaue Färbung an. In stark verdünnten EisenII-salzlösungen erscheint die Blaufärbung erst nach einiger Zeit. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion soll viel größer sein als die der Dimethylglyoximreaktion[4]). EisenIII-salze liefern die Blaufärbung erst nach Reduktion mit Hydrazinhydrat. Größere Mengen von Co und Ni verhindern die Reaktion, während Mn in großem Überschuß sie nur wenig abschwächt.

Mit der Konstitution des EisenIII-rhodanids und der Rhodanreaktion des dreiwertigen Eisens befaßt sich eine Arbeit von H. I. Schlesinger und H. B. van Valkenburgh[5]). Während die Exi-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 26 (1935). — [2]) Chemické Listy **23**, 496 (1929); durch Chem. Zentrbl. **101**. I. 1658 (1930). — [3]) Die Konzentration der EisenII-salzlösung ist in dem Referat im Zentrbl. nicht angegeben. — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **54**, 376 (1915); **67**, 458 (1925/26). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 1212 (1931).

stenz des Komplex-Ions $[Fe(CNS)_6]'''$ in absolutem Alkohol schon früher durch elektrolytische Überführungsversuche nachgewiesen war [A. Rosenheim und R. Cohn[1]]. haben nach Schlesinger und van Valkenburgh auch in wäßriger Lösung Überführungsversuche gezeigt. daß die rote Farbe zur Anode wandert. während Ferri-Ionen zur Kathode gehen. Es muß also auch in wäßriger Lösung das Komplex-Ion $[Fe(CNS)_6]'''$ existieren und Träger der roten Farbe sein. Ferner fanden die letztgenannten Verfasser. daß die tiefrot gefärbte ätherische Lösung des Ferrirhodanids eine Siedepunktserhöhung. die Lösung in Benzol eine Gefrierpunkterniedrigung aufweist. die dem doppelten Molekulargewicht von $Fe(CNS)_3$ entspricht. Weiterhin haben die Verfasser festgestellt. daß die Absorptionsspektra von wasserfreien ätherischen $Fe(CNS)_3$-Lösungen. wäßrigen $Fe(CNS)_3$-Lösungen. wäßrigen Salzlösungen. die das Komplex-Ion $[Fe(CNS)_6]'''$ enthalten. und deren ätherischen Auszügen praktisch identisch sind. Da die Salze des Komplexes $[Fe(CNS)_6]'''$ in Äther nicht löslich sind. so muß als Träger der roten Farbe auch in wäßrigen Lösungen neben dem Komplex-Ion $[Fe(CNS)_6]'''$ eine Verbindung $Fe[Fe(CNS)_6]$ angenommen werden. Zwischen diesen beiden rotfärbenden Stoffen bestände demnach in wäßriger Lösung ein Gleichgewicht: durch Zugabe eines sehr großen Überschusses an Rhodan-Ionen kann man die Umwandlung in $[Fe(CNS)_6]'''$ so begünstigen. daß sich kein $Fe[Fe(CNS)_6]$ mehr mit Äther ausschütteln läßt[2]).

Auch Julius Meyer[3]) hält die Verbindung $Fe[Fe(CNS)_6]$ für den Träger der roten Farbe.

Dem Nachweis des dreiwertigen Eisens durch die Rhodanide ist auch eine Arbeit von C. H. Liberalli[4]) gewidmet. Der Verfasser geht von der vorhin erwähnten Feststellung von Schlesinger und van Valkenburgh aus. nach der die Rotfärbung bei der Reaktion von FeIII mit CNS′ durch eine Verbindung $Fe[Fe(CNS)_6]$ verursacht wird und untersucht die Bedingungen. unter denen die Rotfärbung eintritt. In alkalischem und in stark saurem Medium bleibt sie aus. Temperaturerhöhung auf 60° schwächt die Rotfärbung. so daß sie kaum wahrnehmbar wird. Erwärmen auf 90° läßt sie überhaupt nicht zustande kommen. Chlor-Ionen drangen die Färbung zurück. weniger ist dies bei Brom-Ion der Fall. stärker bei Jod- und bei Fluor-Ion. Sulfat-Ion in neutraler Lösung setzt die Färbung herab. in saurer Lösung ist es ohne wahrnehmbare Wirkung. Ohne Wirkung bleibt in neutraler und in nicht allzu saurer Lösung Nitrat-Ion. während Nitrit-Ion in neutraler Lösung die Rotfärbung verhindert. dagegen nicht in salzsaurer Lösung. Nur gering ist die abschwächende Wirkung von Bromat-Ion auf die Empfindlichkeit der Reaktion. Vollständig verhindert wird die Reaktion durch die Anionen PO_4''' und HPO_4''. Für PO_4''' gilt dies nicht in salz-

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **27**. 300. 301 (1901); vergl. diese Ztschrft. **73**. 309 (1928); **81**. 290 (1930). — [2]) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl., Eisen. Teil B. S. 753 (1932). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **53**. 77 (1920); vergl. diese Ztschrft. **71**. 299 (1927). — [4]) Rev. Soc. Brasileira Chim. **2**. 485 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**. II. 745 (1932).

saurer Lösung, die Reaktion wird darin nicht beeinflußt. Das Anion AsO_4''' verhält sich ähnlich wie PO_4'''. Von Kationen wirkt $Hg^{..}$ durch Bildung von $Hg(CNS)_3'$ störend, in salzsaurer Lösung wird dieses Komplex-Ion zerstört. $Cu^{..}$ veranlaßt das Ausfallen von schwarzem $Cu(CNS)_2$. Will man die Rotfärbung feststellen, so muß man den Niederschlag sich absetzen lassen oder abfiltrieren. $Au^{...}$ zeigt ein ähnliches Verhalten; es liefert einen Niederschlag von der Formel $[Au(CNS)_4]Me^{I}$. Will man bei Gegenwart von $Ag^{.}$ neben dem Niederschlag von AgCNS die Rotfärbung erkennen, so muß man einen Überschuß an CNS' zugeben. Störend wirken organische Oxysäuren. Die durch Acetate und durch Antipyrin erzeugte Rotfärbung geht nicht in den Äther über.

Im Anschluß an den vorstehenden Bericht sei noch auf die den Lesern dieser Zeitschrift bekannten Studien über die Rhodaneisenreaktion von A. von Hedenström und E. Kunau[1]) hingewiesen. Hier sind auch neben andern mit der Rhodaneisenreaktion sich befassenden Veröffentlichungen die Arbeiten von Schlesinger und van Valkenburgh sowie von Liberalli angeführt. A. von Hedenström und E. Kunau haben den Einfluß der störenden Stoffe auch quantitativ zu erfassen gesucht und weitere Versuche über den Einfluß der Zeit und des Lichtes auf die Reaktion in Aussicht gestellt. K. Schröder.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio.

Tabak und Tabakrauch. In einer sehr ausführlichen Arbeit geben P. Koenig und W. Dörr[2]) eine kritische Zusammenfassung der gesamten Methodik zur Bestimmung des Nicotins in Tabak und Tabakrauch. Als ungeeignet verwerfen sie die physiologischen, colorimetrischen sowie auch die älteren titrimetrischen Bestimmungsmethoden, von denen nur die Methode nach R. Kissling[3]) Anspruch auf Genauigkeit hat. Das neuere colorimetrische Verfahren von R. Hofmann[4]), welcher Silicomolybdänsäure anwendet, wurde auch kurz geprüft, doch wurden auch hier vorläufig noch zu niedrige Werte gefunden. Die Methode erscheint auch zu umständlich. Was die gravimetrischen Verfahren anbetrifft, so fanden Koenig und Dörr, daß das Verfahren nach H. B. Rassmussen[5]) in seiner Verbesserung durch Peter[6]) besonders für gelegentliche Einzeluntersuchungen sehr gute Dienste leistet. Bei diesem Verfahren ist aber sowohl die Salzsäurekonzentration als auch das Eintreten einer vollständigen Krystallisation für ein richtiges Endergebnis

[1]) Diese Ztschrft. **91**, 17 (1933). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 113 (1934). — [3]) Diese Ztschrft. **21**, 64 (1882). — [4]) Biochem. Ztschrft. **260**, 26 (1933); vergl. auch diese Ztschrft. **101**, 451 (1935). — [5]) Diese Ztschrft. **55**, 81 (1916). — [6]) Fachl. Mitt. d. Österr. Tabak-Regie **2**, 19 (1929).

von großer Bedeutung. Was die erstere anbetrifft, so versetzt man zuerst 100 *ccm* Destillat mit 5 *ccm* Salzsäure (1:4) und 5 *ccm* 12%iger Kieselwolframsäure-Lösung; ist der Niederschlag sehr gering, so muß die Salzsäuremenge auf 1½%, bei mittleren Mengen auf 2% und bei größeren Mengen auf 3% Gesamtkonzentration gebracht werden. Je nach der Menge soll man die Nicotinfällung unter öfterem Umschütteln 2 bis 3 Stunden oder bis 24 Stunden und gegebenenfalls noch länger stehen lassen, um das Eintreten einer vollständigen Krystallisation abzuwarten.

Eingehend befassen sich Koenig und Dörr natürlich auch mit der Pikratmethode nach B. Pfyl und Ottilie Schmitt[1]), wobei sie vorschlagen, zur Beschleunigung der Bestimmung amerikanische Kühler aus dünnem Glas[2]) zu verwenden, und bei Serienuntersuchungen die Wasserdampfdestillation mit nur einem Dampfgefäß für etwa vier Kolben auszuführen. Ohne das Prinzip der Methode zu ändern, wollen sie durch stufenweise Zugabe der Pikrinsäure und schwaches Ansäuern eine gute Krystallbildung erreichen und ebenso durch Eiskühlung die Fällung geringer Nicotinmengen aus größeren Mengen Fällungsflüssigkeit. Bei der Titration genügen bei wenigen *mg* Nicotin geringere Alkoholmengen, während bei größeren ein Toluolzusatz erforderlich ist. Bei Bestimmungen in Rauchgasen soll die Bestimmung im Destillat der Rauchprodukte vorgenommen werden, wie es ja auch B. Pfyl[3]) selbst angibt, der auch ebenso wie Koenig und Dörr darauf hinweist, daß auf die Jodeosinzahl verzichtet werden kann. Hinsichtlich der Destillation von Tabaken machen Koenig und Dörr noch darauf aufmerksam, daß der Tabak stets mit Wasser bedeckt sein muß, da sonst Verluste eintreten; die Kolben sind daher häufig umzuschwenken, um an die Wandung verspritzte Tabakteile wieder herunterzuspülen. Im übrigen decken sich die von den Verfassern mit dieser Methode gemachten Erfahrungen auch mit denen anderer Beobachter, doch glauben Koenig und Dörr sie mehr für Serienuntersuchungen als für Einzelbestimmungen empfehlen zu sollen, da sie doch viel analytische Erfahrung voraussetzt.

Zur Entgiftung und Veredelung von Tabak und Tabakrauch haben I. Traube und K. Skumburdis[4]) weitere Untersuchungen mit dem „Silicagel" angestellt, da sie von dem Grundsatz ausgehen, daß nicht nur das Nicotin, sondern auch die alkalischen Bestandteile des Tabakrauches, sowie Teere und Brenzöle gesundheitsschädlich sind. An der Hand stagonometrischer Bestimmungen weisen sie nach, daß — wenn die Zuggeschwindigkeit beim Rauchprozeß nicht so groß ist — das saure Silicagel die genannten Stoffe fast vollständig adsorbiert, während die sauren Bestandteile, die vor allem das Tabakaroma ausmachen, nur wenig adsorbiert werden. Die von R. Kissling[5]) behauptete schnelle Erschöpfung der Adsorptionswirkung des Silicagels wird von Traube nicht in Abrede gestellt.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **73**, 476 (1928). — [2]) Zu beziehen von L. Hormuth (Inh. W. Vetter), Heidelberg. — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **100**, 363 (1935). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 398 (1934). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **100**, 365 (1935).

Eine Methode zur Bestimmung kleiner Nicotinmengen in Tabakrauch hat V. L. Nagy[1]) bekanntgegeben, da er gefunden hat, daß bei der von L. Barta und E. Toole[2]) vorgeschlagenen „Mikromethode" Nicotinmengen unter 4 *mg* aus mehr als 60 *ccm* Lösungsmittel nicht mehr durch Pikrinsäure quantitativ gefällt werden. Gegen die Anwendung der Methode von Pfyl und Schmitt, auch in der neueren Aufarbeitungsweise der Rauchlösungen[3]), wendet Nagy ein, daß nach den Untersuchungen von K. B. Lehmann[4]), der Rauch von fünf Zigarren die vorgelegten 2mal 30 *ccm* 0,1 n-Säure total neutralisiert, so daß das Schütteln der Säure mit Chloroform mit Nicotinverlusten verbunden sei, welche Ansicht von Pfyl in seiner letzten Arbeit widerlegt wurde.

Nagy fängt den Rauch einer Zigarette in der von Barta und Toole (a. a. O.) vorgeschriebenen Weise in mit Schwefelsäure getränkter Glaswolle auf, wäscht dieselbe erst mit warmem Alkohol, dann mit warmem Wasser aus und fällt das Nicotin zusammen mit dem Pyridin in der etwa 20 *ccm* betragenden Rauchlösung durch Zugabe von 2—3 *ccm* 10%iger Silicowolframsäure-Lösung. Nach 4—5stündigem Stehen sammelt man den gebildeten Niederschlag auf einem Filter, wäscht mit 1%iger Salzsäure aus, setzt den Trichter auf ein Reagensglas und gibt tropfenweise 2—3 *ccm* 5%ige Natronlauge aufs Filter. Nach einigen Minuten durchstößt man das Filter mit einem spitzen Glasstab und wäscht mit einigen *ccm* gesättigter Kochsalzlösung nach. Dann bringt man das Filtrat in einen Destillationsapparat nach J. K. Parnas und R. Wagner[5]) und destilliert etwa 60 *ccm* mit Wasserdampf in einen Erlenmeyerkolben mit einigen *ccm* Wasser ab. In diesem Destillat bestimmt man das Nicotin durch Titration mit 0,01 n-Salzsäure gegen Methylrot, wobei 1 *ccm* 0,01 n-Salzsäure 1,62 *mg* Nicotin entsprechen. Die von Nagy angegebenen Resultate mit reinen Nicotin- und Pyridinlösungen zeigen gute Werte. Nagy hat nach seiner Methode etwas höhere Werte als nach der Methode von Barta und Toole in Rauchlösungen erhalten.

V. L. Nagy und L. Barta[6]) widerlegen in einer Arbeit durch Anführung ihrer Untersuchungsergebnisse die allgemeine Ansicht, daß ein Teil des Nicotins beim Rauchen verbrannt oder zersetzt wird. Sie haben beim kontinuierlichen Verrauchen von Zigarren wie auch von Pfeifentabak den Nicotingehalt des Tabaks sowohl nach der Methode von J. Bodnár, J. Strauch und V. L. Nagy[7]) als auch nach dem Verfahren von B. Pfyl und Ottilie Schmitt (a. a. O.) bestimmt und sodann nach Verrauchen des untersuchten Materials den Nicotingehalt des Rauches nach der Methode von Barta und Toole (a. a. O.) und der oben beschriebenen Methode von Nagy bestimmt, wobei sie übereinstimmende Nicotinmengen erhielten.

[1]) Biochem. Ztschrft. **249**, 404 (1932); vergl. hierzu diese Ztschrft. **93**, 191 (1933); **94**, 12 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **89**, 310 (1932). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **100**, 363 (1935). — [4]) Arch. f. Hygiene **68**, 321 (1908); vergl. diese Ztschrft. **93**, 190 (1933). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **69**, 315 (1926); **100**, 104 (1935). — [6]) Angew. Chem. **47**, 214 (1934). — [7]) Vergl. diese Ztschrft. **89**, 307 (1932).

Die Ammoniakbestimmung in Tabakrauch hat L. Barta früher zusammen mit E. Toole[1]) entweder aus dem Unterschied zwischen der flüchtigen Gesamtalkalität (ohne Pyridin) und dem Nicotingehalt berechnet oder direkt durch Formoltitration bestimmt. Neuerdings hat L. Barta[2]) im Rauch von drei verschiedenen ungarischen Tabaken den Gehalt an Aminen bestimmt, wobei so geringe Mengen gefunden wurden, daß sie bei den oben erwähnten Methoden der Ammoniakbestimmung keinen wesentlichen Fehler ausmachten. Barta verrauchte eine Zigarette (1 *g* Tabak) nach der Methode von Barta und Toole (siehe oben). Das Nicotin wurde im salzsauren Destillat mit Silicowolframsäure gefällt, das Filtrat der Fällung neutralisiert und nach Zusatz von MgO wieder destilliert. Dann wurde das Destillat gegen Methylrot mit Lauge neutralisiert und zur Bindung des Ammoniaks mit 2—3 *g* HgO 1 Stunde geschüttelt. Im Filtrat der ammoniakfreien Lösung wurde das Pyridin nach Zugabe eines Citratpuffers nach einer noch nicht veröffentlichten Methode abdestilliert und dann nach Alkalisierung des Destillationsrückstandes mit Lauge die Destillation fortgesetzt und das Destillat, welches jetzt nur Amine enthielt, in 5 *ccm* 0,02 n-Salzsäure aufgefangen und mit 0,02 n-Lauge titriert. Die dabei verbrauchten *ccm* 0,02 n-Salzsäure zeigen den Gehalt an Aminen an.

Die andauernde Abspaltung von Nicotin in stark alkalisierten Tabaken, die *C. Pyriki*[3]) auf das Glycosid Tabacin zurückführt, beruht nach einer Arbeit von A. Wenusch[4]) darauf, daß durch die starke Alkalisierung die Zellmembranen erst allmählich für das Diffundieren des Alkaloids erweicht werden. Dieses Alkaloid hält Wenusch, der allerdings nur die Fällung mit Silicowolframsäure anwandte, jedoch nicht für Nicotin, sondern für eines der anderen häufig in den Tabaken enthaltenen Alkaloide, da sonst in der Gluthitze des Verglimmens mehr Nicotin in den Rauch übergehen müßte als bei der Destillation. Besonders nicotinarme Tabake reichern andere Alkaloide in beträchtlichem Maß an. Bei Anwesenheit eines derartigen Glycosids müßte im Rauch nicotinfreier Tabake dann auch sicher Nicotin nachzuweisen sein.

In einer anderen Arbeit beschäftigt sich A. Wenusch[5]) mit den theoretischen Grundlagen der Nicotinverteilung beim Rauchen von Zigaretten. Durch Versuche an Zigarettenpapier und Feuerschwamm, die er mit dem betreffenden Nicotin getränkt und nachher verglimmt hatte, wurde zuerst der Einfluß von stärkeren und schwächeren Säuren sowie auch der optisch aktiver Säuren auf die in dem Rauch übergehenden Mengen geprüft, wobei die Stärke der Säure keinen Einfluß ausübte, wie auch kein Einfluß der optischen Aktivität der Säure zu bemerken war. Dagegen tritt der Einfluß der Abglimmdauer deutlich hervor. Diese Versuche zeigen, daß bei freiwilligem Abglimmen die Menge des in den Rauch übergehenden Nicotins lediglich von der Geschwindigkeit des Abglimmens und von der Konzentration des Nicotins

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **45**, 671 (1932). — [2]) Angew. Chem. **47**, 215 (1934). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **100**, 361 (1935). — [4]) Pharm. Zentralhalle **76**, 17 (1935). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **68**, 412 (1934).

abhängt. Wenusch ist jedoch, im Gegensatz zu L. Barta und V. Nagy (a. a. O.) der Überzeugung, daß nicht alles Nicotin in den Rauch übergeht. Er folgert weiter, daß das Übertreiben des Nicotins in den Rauch bei Temperaturen erfolgen muß, die über der Dissoziationstemperatur der Nicotinsalze liegen, weshalb auch bei der Entnicotinisierung von Tabaken durch thermische Dissoziation[1]) das ausgetriebene Nicotin praktisch unverändert bleibt. Bei diesen Temperaturen übt der Luftsauerstoff jedoch schon eine beträchtliche Wirkung aus, weshalb der Prozentsatz des in den Rauch übergehenden Nicotins von der Nicotinkonzentration des Mediums abhängt. Ferner hat Wenusch noch die beim langsamen und raschen Abrauchen der Zigaretten in den Hauptstrom übergehenden Nicotinmengen festgestellt. Er erläutert die Gründe, weshalb öfters im Nebenstromrauch größere Nicotinmengen als im Hauptstromrauch gefunden werden. Diese Erscheinung führt er darauf zurück, daß bei Verrauchapparaten mit schwächerem Unterdruck im Hauptstromrauch kleinere Stücke der Zigarette abglimmen und infolgedessen bei gleichen Zwischenräumen während derselben ein größerer Teil der Zigarette freiwillig abglimmt, wodurch mehr Nicotin in den Nebenstromrauch übergeht. Aus allen Ergebnissen ist zu ersehen, daß die Wegstrecken, d. h. die während des Abglimmens, bezw. während des Ziehens verbrennenden Längen der Zigarette, aus der Zeit, welche die Zigarette zum freiwilligen Abglimmen braucht, sowie aus der Zahl der Züge und Zwischenzeiten errechenbar sind.

Ebenso wie Wenusch ist auch C. Pyriki[2]) der Ansicht, daß man bei Rauchgasanalysen bei der Auswahl der Methoden große Vorsicht anwenden und möglichst eine Methode wählen muß, die dem natürlichen Rauchprozeß entspricht. In seiner Arbeit kommt Pyriki zu dem Schluß, daß die Nicotinmengen im Hauptstromrauch, sowie die Mengen des zersetzten Nicotins von der Reaktion des Rauches abhängig sind. Nach seinen Untersuchungen finden sich:

	bei saurem Hauptstromrauch	bei alkalischem Hauptstromrauch
im Hauptstrom	23%	26%
im Nebenstrom	42 „	44 „
Anreicherung im Stummel	15 „	25 „
zersetztes Nicotin	20 „	5 „

Auf die Zersetzbarkeit in der Glutzone hat der Feuchtigkeitsgehalt des Tabaks keinen Einfluß. Was den als Ammoniak im Gesamtrauch auftretenden Stickstoff betrifft, so beträgt derselbe etwa 50% und bei alkalischem Hauptstrom sogar mehr. Doch gehen etwa 80% und mehr des Ammoniaks in den Nebenstromrauch über, während der Hauptstromrauch nur geringe Mengen Ammoniak enthält.

Über die Verteilung des Nicotins im Rohtabak haben Th. B. Andreadis und E. J. Toole[3]) an griechischen Tabaken eingehende Untersuchungen ausgeführt. Die Verfasser kommen zu dem Schluß, daß nicht nur eine gewisse Parallelität zwischen Farbe und Nicotingehalt

[1]) D.R.P. Nr. 537985 (1931). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 68, 420 (1934). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 68, 431 (1934).

innerhalb ein und derselben „Handgruppe" der Blätter besteht, sondern daß auch der Nicotingehalt der verschiedenen „Handgruppen" ein verschiedener ist, da derselbe von den unteren (1. und 2. Hand) zu den mittleren (3. und 4. Hand) ansteigt und bei den Spitzenblättern (5. und 6. Hand) wieder absinkt. Auch in den Blättern selbst steigt der Nicotingehalt nach zwei Richtungen, und zwar vom Mittelnerv zum Blattrand und vom Blattstiel zur Spitze zu an. Diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß Einzelanalysen nur von jeder Hand und Farbe, besonders bei orientalischen Tabaken auszuführen sind, und auch bei Mischproben von Fachmännern das Verhältnis jeder „Handgruppe" und der Farbcharakter bestimmt werden müssen.

N. H. Pizer[1]) hat die Kieselwolframsäuremethode zur Nicotinbestimmung nachgeprüft, da in der offiziellen englischen Vorschrift[2]) angegeben ist, daß die zu untersuchende Lösung etwa 0,01 *g* Nicotin enthalten soll. Zu seinen Versuchen benutzte Pizer eine Lösung von reinem Nicotin in verdünnter Salzsäure, von welcher die entsprechenden Mengen dann zu den Versuchen dienten. Die Fällungen wurden nach 18stündigem Stehen auf ein Papierfilter filtriert und letzteres darauf in einem Porzellantiegel verascht und geglüht. Über die verschiedenen Zeiten und Temperaturen, die dabei angewendet wurden, sowie über die dabei erhaltenen Werte werden Tabellen gegeben, wobei Pizer den Umrechnungsfaktor 0,114 benutzte. Die besten Resultate wurden erhalten, wenn der Niederschlag allmählich auf 700° erhitzt und dann 1 Stunde bei dieser Temperatur geglüht wurde; dabei verbrannten durch die leichte Zugluft alle sichtbaren Kohleteilchen. Hierauf wurde noch 1 Stunde bei 800° und darauf 1 Stunde bei 900° geglüht. Es wurden bei Einwagen von 0,05 *g* — 99,51%, bei 0,025 *g* — 99,45% und bei 0,005 *g* — 99,15% Nicotin wiedergefunden.

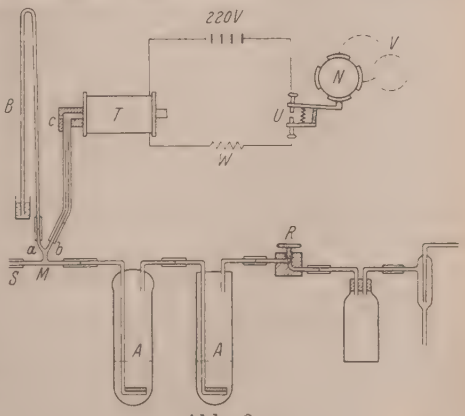


Abb. 3.

Einen Apparat zum Verrauchen, der das Auftreten eines Unterdruckes wie ihn Wenusch (a. a. O.) erwähnt und welcher „weiterraucht", vermeidet und so den Verrauchprozeß möglichst genau dem natürlichen Vorgang anpaßt, beschreibt E. Tschebull[3]). Bei der Apparatur, die aus Abbildung 3 zu ersehen ist, dient als Saugvorrichtung eine Wasserstrahlpumpe mit Druckflasche. An diese ist durch einen Schlauch das Reduzierventil R angeschlossen. Die Absorptionsflaschen A und A, die beide mit Glasfiltereinsatz versehen sind, besitzen halbkugeligen

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **53**, 356 T (1934). — [2]) Method of Analysis A. O. A. C. S. 55 (1930). — [3]) Österr. Chem. Ztg. **37**, 127 (1934).

Boden und Glasschliff (mit Zugfedern zusammengehalten), um direkt an den Dampfentwickler angeschlossen zu werden, wodurch das lästige Umgießen vermieden wird. Mit ihnen verbunden ist das Mundstück M mit den zwei seitlichen Rohren a und b, die durch Schläuche einerseits mit dem Manometer B und andererseits mit dem Elektromagneten T verbunden sind. Als Manometer dient eine U-förmig gebogene Glasröhre, deren eines Ende in ein Gefäß mit gefärbtem Wasser eintaucht, während das andere Ende durch einen Schlauch mit a verbunden ist. Der Elektromagnet T ist ein Topfmagnet, dessen Feld einen Eisenkern anzieht, welcher einen Querbalken c trägt. Zwischen diesem Querbalken und einem Unterlagstück liegt der Schlauch vom Ansatzrohr b. Steht der Magnet unter Strom, so quetscht der Querbalken das Schlauchende völlig zusammen. Die Regulierung des Elektromagneten geschieht durch die Nockenscheibe N, die einen Unterbrecher U öffnet und schließt. Als Stromquelle wird Starkstrom verwendet, in den als Widerstand eine Glühlampe W eingeschaltet ist. Die Nockenscheibe N wird durch ein Vorgelege in Umdrehung, das Vorgelege V durch einen Elektromotor in Bewegung gesetzt. Bei den Rauchversuchen wurde die Geschwindigkeit so geregelt, daß der Unterbrecher U etwa 3 Sekunden geschlossen und etwa 10 Sekunden geöffnet war. Die Apparatur wurde dabei folgendermaßen eingestellt: Das Schlauchstück S, das die Zigarre oder Zigarette trug, wurde durch einen Quetschhahn geschlossen; dann wurde die Wasserstrahlpumpe eingeschaltet. Mit dem Regulierhahn R wurde die Saugstärke geregelt, so daß bei 3 Sekunden langem geschlossenen Schlauchende b die Flüssigkeit im Manometer auf eine bestimmte Höhe (etwa 38 *cm*) stieg. Dann wurde der Quetschhahn entfernt und die Zigarre oder Zigarette eingesetzt. Ist der Magnet stromlos, so ist das Schlauchende von Rohr b offen und die Zigarette glimmt nur so, als wenn sie in der Hand gehalten wird. Schaltet man den Strom ein, so wird der Schlauch geschlossen und die Saugluft durch die Zigarette gesaugt. Durch Regulierung der Geschwindigkeit des Elektromotors (durch vorgeschaltete Widerstände) kann die Schnelligkeit der Nockenscheibe eingestellt werden, auch kann man Nockenscheiben mit einer größeren oder geringeren Anzahl von Nocken verschiedener Länge verwenden.

Nachdem von V. L. Nagy[1]) kürzlich ein kleiner Apparat zur Bestimmung der Glimmfähigkeit der Tabake konstruiert und empfohlen worden ist, hat C. Coolhaas[2]) die Glimmfähigkeit an heilen Blättern geprüft, indem er sie zwischen zwei Adern durch eine glühende Kohlenspitze entzündete und die Zeitdauer des Glimmens in Sekunden beobachtete. Nach den von ihm aufgestellten Kurven spielt der Feuchtigkeitsgehalt der Blätter dabei eine große Rolle, weshalb er seine Versuche stets in einem Raum von konstanter Feuchtigkeit ausführte. Schlecht brennende Blätter enthielten immer mehr Chlor und weniger Kalium als die gut brennenden, doch war ein Einfluß der Düngung nur in negativer Richtung festzustellen. Auch andere Boden- und Wachstumsbedingungen auf die Brennbarkeit wurden von Coolhaas untersucht. W. Dehio.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **100**, 365 (1935). — [2]) Proefstat. Vorstenland. Tabak Meded Nr. 68 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1220 (1934).

Eine colorimetrische Bestimmung kleiner Natriummengen in Brunnenwasser haben K. L. Maljarow und T. Judenitsch[1]) ausgearbeitet, wobei sie das von I. M. Kolthoff[2]) vorgeschlagene Reagens in konzentrierterer Form anwenden und die Fällung mit Zugabe von Alkohol ausführen. Als Reagens benutzen sie zwei Lösungen: A. Uranylacetat 10 *g*, 30%ige Essigsäure 6 *g*, Wasser 50 *ccm* und B. Zinkacetat 30 *g*, 30%ige Essigsäure 3 *g*, Wasser 50 *ccm*. Die Substanzen werden auf dem Wasserbad gelöst, die warmen Lösungen zusammengegossen und 24 Stunden zur Abscheidung von Natrium stehen gelassen, dann filtriert man durch ein doppeltes Filter und bewahrt das Filtrat vor Licht geschützt auf, wobei es unbegrenzt haltbar ist. Durch 1,2 *ccm* des Reagenses wird 1 *mg* Natrium gefällt. Zur Fällung versetzt man einige *ccm* der zu untersuchenden Lösung mit dem gleichen Volumen 95%igen Alkohols und einer genügenden Menge des Reagenses. Man läßt 1 Stunde stehen und filtriert durch einen Glasfiltertiegel. Das Auswaschen des Niederschlages geschieht durch einmaliges Dekantieren mit 2—4 *ccm* 95%igem Alkohol und dann mit Äther-Alkohol (2,5:1), bis die Waschflüssigkeit mit Kaliumferrocyanid keine Reaktion auf UO_2 mehr gibt. Das Auswaschen soll schnell geschehen und nicht mehr als 10–15 Minuten dauern, wobei für 60—70 *mg* Na etwa 50 *ccm* Waschflüssigkeit genügen. Der ausgewaschene Niederschlag wird auf dem Filtertiegel durch eine Stunde langes Absaugen getrocknet, während der Kolben mit dem Rest der Fällung im Trockenschrank bei 60—80° getrocknet wird. Man löst den Niederschlag in 2%iger Essigsäure und bringt ihn in einen Meßkolben. Einen Teil der Lösung, der etwa 0,1 *mg* Na entspricht, füllt man auf 100 *ccm* auf, setzt 1 *ccm* 20%iger Kaliumferrocyanidlösung zu und colorimetriert nach 5—10 Minuten gegen eine Standardlösung.

Die Natriumfällung muß kalt ausgeführt werden und muß eine Stunde stehen, um quantitativ zu verlaufen. Da Kalium in geringer Menge ebenfalls mit ausgefällt wird, so empfiehlt es sich, im Falle dieses anwesend ist, den Niederschlag, der nicht so sorgfältig ausgewaschen werden muß, in Essigsäure zu lösen, diese Lösung auf dem Wasserbade zuerst zu konzentrieren und dann die Fällung noch einmal auszuführen. Die Gegenwart von Ca und Mg, selbst in 10%iger Lösung, wirkt nicht störend auf die Natriumfällung ein.

Mit gutem Erfolge wurden nach dieser Methode Natriumbestimmungen in Gemischen mit Ca, Mg, Fe, Al, SiO_2, Cl, SO_4, CO_3 und organischen Säuren in Mengen von 0,9—13,9% ausgeführt. W. Dehio.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. W. Dehio.

Fette, Öle, und Wachse. Für die Untersuchung von Fetten, Wachsen und Cremen hat H. D. Murray[3]) folgende Methoden empfohlen:

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 904 (1934). — [2]) Diese Ztschrft. **70**, 397 (1927). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 393 T (1932).

1. Wassergehalt: Insbesondere der Wassergehalt von Cremen wird durch Auflösen der Emulsion in einem wasserunlöslichen flüchtigen Lösungsmittel und Abdestillieren des Wasser-Lösungsmittel-Gemisches bestimmt. Für Kurzanalysen empfiehlt es sich, 2 *g* des Gemisches 12 bis 24 Stunden lang, d. h. bis zur Gewichtskonstanz, in einer offenen Schale bei 80—100° zu trocknen.

2. Glycerinbestimmung (unverestertes Glycerin): Man wägt 5 *g* des Fettes in einen Erlenmeyerkolben, gibt 100 *ccm* Wasser hinzu und erwärmt das Ganze bis zum Schmelzen des Fettes. Das Gemisch wird kräftig durchgeschüttelt und bis zur Trennung der beiden Phasen warm gehalten. Nach dem Abkühlen trennt man die wäßrige Schicht durch Abgießen und wiederholt die Extraktion zweimal. Die wäßrigen Auszüge werden filtriert, dazu gibt man 10 *g* Kaliumhydroxyd, kühlt die Lösung und versetzt sie darauf mit einer 5%igen Kaliumpermanganatlösung, bis ihre Färbung blaßrosa ist. Wenn nach ½stündigem Stehen dieser Farbton noch vorhanden ist, zerstört man ihn durch Zugabe von etwas Wasserstoffsuperoxyd, filtriert von dem gebildeten Niederschlag ab, erhitzt das Filtrat ½ Stunde lang zum Sieden, kühlt es ab, säuert mit Schwefelsäure an und füllt es in einem Meßkolben auf ein Volumen von 1000 *ccm* auf. 200 *ccm* dieser verdünnten Lösung werden mit 0,1 n-Permanganatlösung titriert, wobei 1 *ccm* dieser Lösung 0,0046 *g* Glycerin entsprechen.

Die nach dieser Methode erhaltenen Werte erscheinen oft etwas hoch. Dies ist darauf zurückzuführen, daß natürliche Fette und Wachse oft bereits geringe Mengen von freiem Glycerin oder von Substanzen enthalten, die das gleiche Verhalten wie Glycerin zeigen. Die Konzentration dieser Substanzen in Fetten überschreitet jedoch selten 1%.

Im einzelnen wurde in Fetten und Wachsen folgender Gehalt an freiem Glycerin festgestellt: Wollfett: 1,12%, Kakaobutter: 0,86%, Bienenwachs: 0,92%, Walrat: 0,40%.

3. Säurezahl: Der Gehalt an Alkalien, die in zahlreichen Cremen in Form von Borax oder andern Alkaliverbindungen enthalten sind, wird auf dem üblichen Weg durch Titration mit Säure, der an freien Fettsäuren mit alkoholischer Kalilauge bestimmt. Ein hoher Säurewert von Fetten weist entweder auf das Vorhandensein von Bienenwachs oder auf Ranzigkeit des Materials hin. Im einzelnen wurden folgende Säurewerte festgestellt: Englisches Bienenwachs, weiß: 21, englisches Bienenwachs, gelb: 20, Mandelöl: 2,5, Olivenöl: 1,5, Kakaobutter: 1,5, Wollfett: 0,5, Walrat: 0,25.

4. Unverseifbares: Zur Bestimmung der unverseifbaren Anteile gibt man zu 5 *g* der Probe 250 *ccm* einer alkoholischen 5%igen Kaliumhydroxydlösung zu und erhitzt das Ganze 1 Stunde lang zum Sieden. Bei Gegenwart von Wollfett verwendet man an Stelle des Ätzkalis besser Natriumäthylat. Daraufhin gibt man 250 *ccm* Wasser zu, kühlt die Lösung ab und extrahiert sie zweimal mit je 100 *ccm* Petroläther. Die Extrakte werden vereinigt, zweimal mit je 100 *ccm* 50%igem Alkohol ausgeschüttelt und abgedampft; der Rückstand wird gewogen.

5. Paraffingehalt: Der bei der obigen Bestimmung erhaltene Rückstand wird mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbad $^1/_2$ Stunde lang unter Rühren erhitzt. Daraufhin verdünnt man vorsichtig mit 150 *ccm* Wasser, gibt 2 *g* aktivierte Holzkohle zu, schüttelt, fügt ferner 25 *ccm* Petroläther zu und läßt die beiden Phasen sich abtrennen. Die Petrolätherschicht wird mit wenig Wasser ausgewaschen, filtriert und das Filtrat in einer gewogenen Abdampfschale verdampft. Wenn der Rückstand immer noch gefärbt ist, wird das Verfahren nochmals wiederholt.

6. Unlösliche verseifbare Bestandteile: Die unter 4 erhaltene verseifte wäßrige Lösung wird weiter mit Wasser verdünnt, bis ihr Alkoholgehalt nur noch 10% beträgt. In der Lösung werden daraufhin 2% festes Kaliumchlorid aufgelöst. Man erhitzt die Lösung zum Sieden und läßt sie über Nacht stehen. Der gebildete Niederschlag wird auf ein gewogenes Papierfilter filtriert, das Filter mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der so erhaltene Rückstand besteht aus den Kaliumsalzen von Wachsderivaten. Diese sind teilweise unvollkommen in 50%igem Alkohol löslich, nicht dagegen in 10%igem Alkohol. Pflanzliche Öle und Fette ergeben bei dieser Bestimmung nur sehr geringe Rückstände, Kakaobutter beispielsweise 0,5%, englisches Bienenwachs dagegen 27% und Wollfett 45%.

7. Lösliche verseifbare Bestandteile: Die löslichen verseifbaren Bestandteile, die in dem Filtrat von 6 enthalten sind, werden mit Salzsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen zweimal mit je 100 *ccm* Petroläther extrahiert. Die vereinigten Extraktlösungen werden gewaschen und filtriert und der Petroläther abgedampft. Dieser verseifbare Anteil beträgt bei Walrat etwa 70%, bei Bienenwachs 30% und bei Wollfett nur etwa 25%.

8. Jodzahl: Die Jodzahl der löslichen verseifbaren Anteile wird nach der Wijsschen Methode bestimmt. Dabei ergaben sich folgende Jodzahlen: Mandelöl: 94,5, Kakaobutter: 39,0, Wollfett 17,5, Bienenwachs: 10,0, Walrat: 5,0.

Bei Untersuchung einer Hautcreme wurden beispielsweise nach diesen Methoden folgende Ergebnisse erhalten:

Gehalt an Wasser: 10,2%, an Glycerin: 0,8%, Säurezahl: 4,2, unverseifbare Bestandteile: 32,3%, Paraffin: 19,9%, unlösliche verseifbare Bestandteile 18,5%, Jodzahl: 69,3. Daraus ergibt sich, daß die Grundmasse dieser Creme aus einem Gemisch von etwa 20% Paraffin, 20% Mandelöl, 20% Bienenwachs, 30% Wollfett und 10% Wasser besteht.

Neue Wege zur Untersuchung von Wachsen hat L. Ivanovszky[1]) beschrieben. Kennzeichnend für ein Wachs (oder einen wachsartigen Kohlenwasserstoff) ist die Kraft, mit der es nach Abkühlen seiner Lösung in einem flüchtigen Lösungsmittel, wobei sich eine Paste bildet,

[1]) Allgem. Öl- u. Fett-Ztg. **29**, 341, 394 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 352 (1933); vergl. hierzu diese Ztschrft. **94**, 379 (1933).

die Verdunstungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels beeinflußt. Diese „Retentionszahl" = „RZ" ist gleich dem Quotienten aus Lösungsmittelgehalt in *g* und dem Verdunstungsverlust in *g*.

Für die Bestimmung der RZ werden 37,5 *g* des Wachses in 112,5 *g* erwärmtem Lackbenzin zur Lösung gebracht: ein etwaiger Lösungsmittelverlust wird durch nochmaliges Wägen der Lösung und erneute Zugabe von Lackbenzin ausgeglichen. Hiervon entnimmt man 100 *g* und läßt sie in einer flachen Porzellanschale bei 15° stehen. Die Verdunstungsgeschwindigkeit wird durch Wägen der Probe zunächst nach Stunden, daraufhin nach Tagen, festgestellt.

Bei Lösung in Lackbenzin nahm die Retentionszahl der einzelnen Wachse in folgender Reihenfolge ab: Montanwachs roh, Japanwachs, Karnaubawachs, Bienenwachs, Ozokerit raff., Extraktionsparaffin, Hartparaffin, Montanwachs gebleicht, Ozokerit-Ceresin, Weichparaffin, Handelsceresin und schließlich Ozokerit-Paraffin-, sowie Bienenwachs-Paraffingemische. Bei Ozokerit und Paraffin nimmt die RZ mit steigendem Schmelzpunkt zu.

Sämtliche Ozokerit-Paraffingemische besitzen eine kleinere RZ als ihre Komponenten für sich unter Bildung eines Retentionsminimums. Ein Ozokerit ist dabei um so reiner und wertvoller, in je geringerer Menge er einem bestimmten Paraffin zugesetzt werden muß, um das Minimum der RZ zu erreichen, und je kleiner dieser Wert an sich ist. Wenn man die Fähigkeit eines Wachses, die Retention eines andern zu beeinflussen als „Retentionseffekt" RE bezeichnet, so läßt sich dieser nach der Gleichung

$$RE = \frac{[RZ] - RZ\text{-Minimum}}{OM}$$

berechnen. Darin bedeutet [RZ] die Retentionszahl des Ozokerits und OM den Prozentgehalt der Mischung für das RZ-Minimum an Ozokerit. Ein Ozokerit ist um so hochwertiger, je größer sein RE-Wert ist.

Bei der Untersuchung unter der Quarzlampe im ultravioletten Licht fluorescieren nach einer Mitteilung von J. A. Radley[1]) bei Tageslicht weiße Wachse ebenfalls weiß mit violettem oder blauem Schimmer. Die Fluorescenzfarbe farbiger Wachse ähnelt der ihrer Eigenfarbe. Nur Paraffin weist eine milchig-gelblichgrüne und Carnaubawachs eine intensive bläulichweiße Fluorescenz in Lösung in Chloroform auf. Letzteres kann daher in Bienenwachs bis herab zu Konzentrationen von 1% noch qualitativ durch Lösen der Probe in Chloroform und Bestrahlung nachgewiesen werden.

Für die Bestimmung von Bienenwachs in Kerzen haben F. W. Power und E. S. Hauber[2]) eine Methode vorgeschlagen, die auf der Bestimmung der Verseifungs- und der Säurezahl des Materials beruht.

Die Verseifung wird in einem 500 *ccm* fassenden Kjeldahlkolben aus Pyrexglas mit einer alkoholischen Kaliumhydroxydlösung am

[1]) Analyst **57**, 626 (1932). [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 389 (1932).

Rückflußkühler vorgenommen, wobei die Rücklaufgeschwindigkeit des kondensierten Alkohols 2 Tropfen in der Sekunde betragen soll. Nach dem Erhitzen wird 1 *ccm* einer 1%igen Phenolphthaleinlösung zugegeben und der Alkaliüberschuß in der heißen Lösung mit Salzsäure gleicher Normalität zurücktitriert. Die zweckmäßigsten Reaktionsbedingungen sind folgende:

Stoff	Alkalikonzentration n	Alkalivolumen *ccm*	Einwage *g*	Erhitzungsdauer Stdn.
Kerzenmaterial . . .	0,5	40—50	3,5 ± 0,4	2,5
Bienenwachs	1	40—50	3,5 ± 0,4	2

Für die Bestimmung der Säurezahl löst man 10 *g* der Probe in 250 *ccm* 95%igem Alkohol auf und titriert nach Zugabe von 10 Tropfen einer 1%igen Phenolphthaleinlösung in der Hitze mit einer wäßrigen 0,5 n-Kalilauge, bis die Rotfärbung nach 30 Sekunden langem Kochen erhalten bleibt. Nur bei Anwesenheit von mehr als 35% Japanwachs ist diese Methode unbrauchbar, da dieses unter den eben beschriebenen Arbeitsbedingungen bereits verseift wird. In diesem Fall werden 2,5 *g* der Probe in 250 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff gelöst und die warme Lösung wird mit einer 0,1 n-Natriumäthylatlösung titriert, bis der Farbumschlag des Indikators 1 Minute lang erhalten bleibt.

Unter der Voraussetzung, daß das Kerzenmaterial nur Bienenwachs, Stearinsäure und Paraffin enthält, ergibt sich der Gehalt der Probe an Bienenwachs aus der folgenden Gleichung.

$$\% \text{ Bienenwachs} = \frac{\text{Esterzahl des Kerzenmaterials}}{\text{Esterzahl des Bienenwachses}}$$

da etwa vorhandene Stearinsäure sowohl die Säure- als auch die Verseifungszahl in gleichem Maße beeinflußt. So wurde bei einem Material, das 51% Bienenwachs, 30% Stearinsäure und 19% Paraffin enthielt, bei einer Verseifungszahl von 112,5 und einer Säurezahl von 75,1 der Bienenwachsgehalt zu

$$\% \text{ Bienenwachs} = \frac{112{,}5 - 75{,}1}{73{,}1} = 51{,}2\ \%$$

und der Stearinsäuregehalt zu 30,0% (entsprechend dem theoretischen Wert) ermittelt.

Für die Bestimmung der Verseifungszahl von Wachsen und Fetten nach der Methode von J. Koettstorfer[1]) hat J. M. F. Leaper[2]) folgende Verbesserung vorgeschlagen. Man verwendet zweckmäßig keine Lösung von Ätzkali in Alkohol, sondern in Carbitol (Diäthylenglykoläthyläther). Für die Analyse werden 2 *g* der Öl- oder Wachsprobe in 5 *ccm* Alkohol und 25 *ccm* 3% Ätzkali enthaltendem Carbitol aufgelöst. Das Ganze wird auf einer Heizplatte erwärmt, bis der

[1]) Diese Ztschrft. **18**, 199 (1879). [2]) Dyer Calico Printer, Bleacher, Finisher Text. Rev. **70**, 433 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 149 (1934).

Alkohol verdampft ist und die Temperatur 150° erreicht hat. Nach dem Abkühlen verdünnt man die Lösung mit 100 *ccm* Alkohol und titriert den Alkaliüberschuß mit n-Schwefelsäure zurück. Der Titer der ätzalkalischen Carbitollösung wird durch einen Blindversuch ermittelt. Da bei hochmolekularen Wachsen die verseifte Lösung sehr dickflüssig ist, muß sie während der Titration kräftig umgeschüttelt werden.

Über die qualitative Prüfung verseifbarer Fette und Öle auf die Gegenwart von unverseifbaren Ölen, Paraffin usw. hat D. Holde[1]) eine an ihn gerichtete Zuschrift von G. Buchner veröffentlicht, die zur Vermeidung von Irrtümern bei der Verseifung vor allem von Wachsen dienen soll. Auch bei der Verseifung von Bienenwachs und Walrat in alkoholischer Lösung mit alkoholischer 0,5 n-Kalilauge durch 1stündiges Erhitzen am Rückflußkühler erhält man nach Verdünnen der Lösung mit siedendem Wasser eine vollständig klare Lösung. Dies beruht darauf, daß die unverseifbaren Stoffe des Bienenwachses wie auch fast aller andern Wachse — von Walrat in der Kälte abgesehen — in der Hitze und Kälte von der Seifenlösung vollständig, wenn auch in kolloidem Zustand, in Lösung gehalten werden. Selbst Paraffin bleibt bei Gehalten bis zu 10—12% kolloid gelöst und kann nicht an der Schichtenbildung erkannt werden.

Den gegenwärtigen Stand der Oleinfrage hat kürzlich M. Kehren[2]) ausführlich dargelegt. Von größter Wichtigkeit für den Textilchemiker sowie für den textilen Oleinverbraucher bleibt weiterhin der Mackeytest[3]), da die „Oxydationsfähigkeit" des Oleins dessen sog. „Feuergefährlichkeit" bedingt. Bei der Bestimmung des Mackeytestes der gleichen Oleine in verschiedenen Untersuchungslaboratorien ergaben sich jedoch häufig Unterschiede, die auf eine verschiedene Bauart des Untersuchungsgerätes zurückzuführen sind. Der Verfasser schlägt daher vor, hierfür stets den Originalapparat[4]) anzuwenden, bezw. dessen Maße genau einzuhalten und ferner eine einheitliche Arbeitsweise zu wählen, deren Festlegung durch die Wizöff zu erfolgen hätte.

Für die Analyse von Oleinen und Stearinen hat V. Boulez[5]) eine einfache und rasche Methode, insbesondere in bezug auf den Gehalt an Oxysäuren und für die Bestimmung der Acetylzahl von Rizinusölen mitgeteilt. Neben der Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl verfährt man hierbei wie folgt.

5 *g* der Probe werden mit der dreifachen abgewogenen Menge Xylol, 15 *g* Essigsäureanhydrid und 1,5—2 *g* wasserfreiem Natriumacetat versetzt: das Ganze wird 6 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 40—50 *g* Wasser zu, erwärmt ½ Stunde lang auf dem Wasserbad, wäscht die Xylollösung aus und

[1]) Fettchem. Umschau **40**, 233 (1933). — [2]) Fettchem. Umschau **40**, 124 (1933); vergl. hierzu auch diese Ztschrft. **100**, 142 (1935). — [3]) W. Mc D. Mackey und H. Ingle, Journ. Soc. Chem. Ind. **15**, 90 (1896); vergl. diese Ztschrft. **43**, 189 (1904). — [4]) Hersteller: Fa. Reynolds & Branson, Leeds. — [5]) Bull. Mat. grasses Inst. colon. Marsaille **16**, 298 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1219 (1933).

trocknet sie mit Chlorcalcium. Nunmehr werden einige Gramm der Xyloll-ösung abgewogen. Hierzu fügt man Alkohol und titriert nach schwachem Erwärmen. Nach Zugabe eines abgemessenen Volumens überschüssiger Lauge wird das Ganze verseift und der Laugeüberschuß zurücktitriert. Nach dieser Methode wurden in einem Olein 30,96%, in einem Stearin 26,56% Oxyfettsäuren, berechnet als Oxystearinsäure, gefunden. Die Methode ist auch anwendbar für die Bestimmung des Gehaltes an Oxyfett-säuren in Degras, Moellon und Ricinusöl. In medizinischem Ricinusöl wurde beispielsweise ein Ricinolsäuregehalt von 89,98% entsprechend 93,77% Triricinolein gefunden.

In einem Beitrag zur Analyse der sulfonierten Öle hat C. Riess[1]) für die Bestimmung der anorganisch gebundenen Schwefelsäure auf folgende Abänderung des allgemein gebräuchlichen Verfahrens des mehr-fachen Ausschüttelns der in einem Gemisch von Äther und Amylalkohol gelösten Ölprobe mit gesättigter Kochsalzlösung[2]) aufmerksam gemacht. Das Gemisch wird vor dem Ausschütteln im Scheidetrichter gegen Methyl-orange mit Salzsäure angesäuert. Die Schichten trennen sich dann viel rascher und klarer als ohne Säurezugabe, wodurch auch die anschließende Sulfatbestimmung viel sicherer und einwandfreier vonstatten geht. Dies beruht darauf, daß die Säure Seifen und die neutralen Salze der Schwefel-säureester unter Rückbildung der freien Säure zerlegt, wobei eine Spaltung der Schwefelsäureester in der Kälte nicht zu befürchten ist. Diese Methode läßt sich auch zweckmäßig mit der des „titrimetrisch bestimmbaren Alkalis"[3]) vereinigen, wobei man die Titration gleich in dem Scheide-trichter ausführt.

Für die Untersuchung der in der Lederindustrie verwendeten sulfo-nierten Öle hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die „freien und neutrali-sierten Fettsäuren" in der gleichen Weise wie bei dem Sulfonierungsgrad als Prozente der Gesamtfettsäuren auszudrücken. Dies erfolgt aus dem Verbrauch an Kaliumhydroxyd unter Zugrundelegung des mittleren Mole-kulargewichts der Fettsäuren. Für die Bestimmung der Säurezahl in mit Kali oder Natron neutralisierten sulfonierten Ölen kann die für nicht sulfonierte Öle übliche Methode ohne weiteres übernommen werden, nicht dagegen bei Neutralisation mit Ammoniak. Für den letzteren Fall wurde bei einer Nachprüfung der verschiedenen vorgeschlagenen Methoden die der deutschen und holländischen Sektion des Internationalen Vereins der Lederindustriechemiker [IVLIC[4])] als geeignet be-funden. Zu diesem Zweck wird das zu untersuchende Öl in Äther und Amylalkohol gelöst, gegen Methylorange angesäuert und mit gesättigter Kochsalzlösung mehrmals ausgeschüttelt, wodurch die Ammoniumsalze entfernt werden. Durch Prüfung der Kochsalzlösung mit Methylorange ist weiter auf die Entfernung eines etwaigen Salzsäureüberschusses zu achten. Nachfolgend wird die Gesamtzahl der nicht veresterten Fett-säuren in der ätherischen Lösung nach Zugabe von neutralem Alkohol

[1]) Fettchem. Umschau 41, 199 (1934). — [2]) Deutsche Einheitsmethoden 1930 Wizoff, Nachtrag II, 17. — [3]) Deutsche Einheitsmethoden 1930 Wizöff, Nachtrag II, 20. — [4]) Collegium 1933, S. 456.

mit eingestellter Lauge gegen Phenolphthalein titriert. Die freien Fettsäuren werden durch Abzug der neutralisierten Fettsäuren von den gesamten nicht veresterten Fettsäuren erhalten.

Für die Durchführung der Elaidinprobe haben H. N. Griffiths und T. P. Hilditch[1]) folgende halb quantitative Methode vorgeschlagen. Man gibt zu 10—20 *g* des zu untersuchenden Öls 0.2—0.4 *g* Quecksilber und 0.5—1 *ccm* Salpetersäure zu und läßt das Ganze nach 1stündigem kräftigen Schütteln im Wasserbad über Nacht stehen. Das Reaktionsprodukt wird in Äther gelöst, nacheinander mit verdünnter Salpetersäure und Wasser ausgewaschen, der Äther abgedampft und der Rückstand schließlich im Vakuum bei 95° getrocknet. 5 *g* dieses Produktes werden in 20 *ccm* Aceton gelöst und zunächst bei Zimmertemperatur und schließlich durch 2stündiges Stehen bei 0° zur Krystallisation gebracht. Die erhaltenen Krystalle werden auf einem Filter gesammelt, 4mal mit je 5 *ccm* Aceton ausgewaschen und nach Vakuumtrocknung gewogen. Nach dieser Methode wurden beispielsweise für Triolein je nach der eingewogenen Menge von 8.8—18 *g* 28.3—32.6% Elaidinsäure erhalten. H. Brückner.

Die Möglichkeiten der Analyse von Mineralölsulfosäuren in Gemischen mit Naphthensäuren und Mineralölen haben St. von Pilat und J. Sereda[2]) untersucht.

a) Für die Bestimmung des Mineralölgehaltes ergab sich dabei folgende Methode:

Die Probe (bei 50% und weniger Säuregehalt etwa 10 *g*, bei höherem Gehalt etwa 7 *g*) wird in ein 100 *ccm* fassendes Becherglas genau eingewogen und in 20 *ccm* Äther gelöst. Hierzu gibt man 20 *ccm* Wasser und alkalisiert die Lösung gegen Phenolphthalein schwach mit 10%iger Natronlauge. Die Lösung wird quantitativ in einen 200 *ccm*-Scheidetrichter übergeführt, das Becherglas dabei mit 20 *ccm* Wasser, 7 *ccm* Alkohol und dann mit 30 *ccm* Äther ausgespült und eine Abtrennung der Schichten abgewartet. Wenn sich hierbei an der Grenzfläche der beiden Schichten feste Teilchen ansammeln, filtriert man diese ab und wäscht den Niederschlag mit zunächst 25%igem Alkohol und schließlich mit Äther nach. Die wäßrigen Filtrate werden 3mal mit je 30 *ccm* Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherextrakte nacheinander mit 10 *ccm* verdünnter Salzsäure, 10 *ccm* alkoholischer Natronlauge (8 *ccm* 0.5%ige Natronlauge + 2 *ccm* Alkohol) und schließlich mit 10 *ccm* 20%igem Alkohol ausgewaschen. Diese Waschlösungen werden wiederum mit 20 *ccm* Äther ausgewaschen und die ätherischen Lösungen vereinigt. Nunmehr trocknet man den Ätherextrakt etwa 1 Stunde lang mit 10—15 *g* wasserfreiem Natriumsulfat, filtriert, verdampft den Äther und trocknet den Rückstand bei 100—105° bis zur Gewichtskonstanz.

Die an der Grenzfläche Äther-Wasser angesammelten festen Fremdstoffe werden nach Trocknung ebenfalls durch Wägung mengenmäßig bestimmt.

[1]) Analyst 59 312 (1934). — [2]) Fettchem. Umschau 41, 171, 200 (1934).

b) Für die Bestimmung der Naphthensäuren wird die unter a erhaltene wäßrige Lösung des Gemisches von Naphthenaten und Sulfonaten mit 30 *ccm* Äther und 40—50 *ccm* einer gesättigten Kochsalzlösung versetzt. Nach kräftigem Durchschütteln und Absitzenlassen der beiden Schichten sind die Naphthenate und Sulfonate mit Ausnahme der γ-Sulfonate in die Ätherschicht übergangen. Diese ätherische Seifenlösung wird 3mal mit je 15 *ccm* verdünnter Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure + 4 Vol. Wasser) ausgeschüttelt; die sauren Auszüge werden mit der zuerst abgelassenen wäßrigen Salzlösung vereinigt. Diese letztere Lösung wird nochmals mit 30 *ccm* Äther extrahiert und der dabei erhaltene ätherische Extrakt zur Hauptmenge des Ätherextraktes zugegeben.

Der vereinigte Ätherextrakt wird zwecks Überführung der Sulfosäuren in ihre Natriumsalze mit je 10 *ccm* einer reinen Natriumchloridlösung ausgewaschen, bis diese gegen Kongorotpapier eine neutrale Reaktion zeigt. Die wäßrige Extraktlösung wird 4mal nacheinander mit je 30 *ccm* Petroläther (Sdp. 30—50°) extrahiert, wobei der letzte Auszug eine wasserhelle Färbung aufweisen soll; die vereinigten Petrolätherextrakte werden filtriert, das Filter wird mit Petroläther ausgewaschen und der Petrolätherextrakt bei 100—105° verdampft, bis zwei innerhalb 15 Minuten aufeinander folgende Wägungen keinen größeren Unterschied als 0,1% (auf die untersuchte Probe bezogen) ergeben. Noch genauer wird die Bestimmung, wenn der Petrolätherauszug nach Abdampfen der Hauptmenge des Lösungsmittels und Zusatz von 10 *ccm* neutralisiertem Alkohol und Phenolphthalein als Indikator genau mit alkoholischer n-Natronlauge neutralisiert, eingedampft und bei 100—110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird. Das Ergebnis wird auf freie Naphthensäuren nach der Formel:

$$\text{Naphthensäuren}\,(\%) = \frac{100\,a - 2{,}2\,.\,b\,.\,f}{c}$$

umgerechnet; darin bedeutet c das Gewicht der analysierten Probe, a das Gewicht der erhaltenen Naphthenseifen, b die *ccm* alkoholischer n-Natronlauge und f den Titer der Lauge.

c) Für die Bestimmung der Mineralölsulfosäuren vermischt man die bei b übriggebliebene alkoholisch-wäßrige Lösung nach Zugabe von 30 *ccm* Äther mit 30—40 *ccm* gesättigter Kochsalzlösung, läßt die abgeklärte wäßrige Schicht ab und zieht sie nochmals mit 20 *ccm* Äther aus. In Äther unlösliche Anteile von α-Sulfonat, die sich zumeist an den Wandungen des Scheidetrichters niederschlagen, werden in möglichst wenig Alkohol gelöst und zur ätherischen Lösung zugegeben. Nach dem Abtreiben des Äthers in einem Weithalskolben wird der Extrakt bei 110—120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Unter Zugrundelegung eines mittleren Molekulargewichtes der Sulfosäuren von 350 errechnet sich deren Gehalt nach der Formel:

$$\text{Sulfosäuren}\,(\%) = \frac{94\,a}{c}.$$

Wenn nur freie Säuren in der Probe anwesend sind, ergibt sich folgende Umrechnungsformel:

$$\text{Sulfosäuren (\%)} = \frac{100 \cdot a - 2{,}2(c_1 f_1 - cf)}{e} + 0{,}449\ b.$$

Darin bedeutet e das Gewicht der analysierten Probe, a das Gewicht der Natriumsulfonate b den Prozentgehalt Schwefelsäure (als H_2SO_4) in der Probe, c_1 die *ccm* n-Natronlauge für die Neutralisation der Probe, f_1 deren Titer, c die für die Neutralisation der gefundenen Naphthensäuren verbrauchten *ccm* an alkoholischer n-Natronlauge und f deren Titer.

Für die Bestimmung der bei b in der wäßrigen Schicht zurückgebliebenen γ-Sulfosäuren wird diese Lösung zunächst mit Natronlauge gegen Methylorange als Indikator neutralisiert, auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Trockenrückstand im Extraktionsapparat mit Alkohol extrahiert, wobei die γ-Sulfonate in Lösung gehen. Der alkoholische Extrakt wird filtriert, zur Trockne verdampft und der Rückstand gewogen. H. Brückner.

Die Polymerisationsprobe zur Beurteilung von Terpentinöl wird nach einem Vorschlag von H. I. Waterman, L. J. van der Hulst und E. B. Elsbach[1]) zweckmäßig wie folgt durchgeführt.

Man läßt unter ständigem kräftigen Umschütteln zu 20 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84), die durch Eiswasser ständig gekühlt werden, aus einer Bürette 5 *ccm* Terpentinöl mit einer Geschwindigkeit von rund 1 *ccm*/Minute zutropfen. Die Rückstandsmenge betrug bei Terpentinölen verschiedener Herkunft 13 17,5% mit einem Brechungsindex $n_D^{20} = 1{,}4977 - 1{,}5056$. Der Polymerisationsrückstand wird, wie Versuche mit einzelnen Fraktionen zeigten, nicht von den höchstsiedenden, sondern von den pinenhaltigen Fraktionen gebildet. H. Brückner.

Treibstoffe. Für die Dichte des Benzins in einem Benzin-Spiritusgemisch verfährt man nach einem Vorschlag von B. Lampe[2]) zweckmäßig wie folgt. Von dem Gemisch wird das spezifische Gewicht ermittelt; daraufhin schüttelt man seinen Alkoholgehalt mit destilliertem Wasser oder einer gesättigten Calciumchloridlösung aus und bestimmt sodann den Prozentgehalt an Alkohol. Aus den spezifischen Gewichten des Gemisches, des reinen 99,9%igen Alkohols und der Gemischzusammensetzung kann daraufhin das spezifische Gewicht des Reinbenzins nach der Mischungsregel berechnet werden. Nicht anwendbar ist diese Methode bei Benzin-Benzolgemischen; die Prüfung auf Benzol erfolgt mit Dracorubinreagenspapier[3]).

Über die Benzolbestimmung in Alkohol-Benzingemischen hat J. Formánek[4]) folgendes berichtet. Beim Ausfrieren des Benzols aus derartigen Gemischen ist eine Abkühlung auf -80^0 erforderlich, da Alkohol und Benzin die Krystallisation des Benzols wesentlich erschweren. Qualitativ läßt sich Benzol ferner mit Hilfe von Algolrot B

[1]) Verfkroniek. **6**, 15 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3249 (1933). — [2]) Ztschrft. f. Spiritusind. **57**, 252, 254 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 4050 (1934). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **58**, 296 (1919). — [4]) Chem. Obzor **9**, 41 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2779 (1934).

oder Lack-Cibarot B erkennen. Zu diesem Zweck gibt man zu 20 *ccm* der Flüssigkeit 0.01 *g* eines der beiden Farbstoffe, mischt 2 Stunden lang und filtriert. In Gegenwart von Benzol ist das Filtrat je nach der Konzentration rosa bis sattrot gefärbt und fluoresciert. Für die quantitative Bestimmung des Benzolgehaltes derartiger Gemische schüttelt man 25 *ccm* 30 Minuten lang mit konz. Schwefelsäure und ermittelt das Restvolumen. Anschließend werden 25 *ccm* des Gemisches mit einer Mischung von 80 Teilen konz. Schwefelsäure und 20 Teilen rauchender Schwefelsäure mit 90% Schwefeltrioxydgehalt versetzt: das Ganze wird geschüttelt, bis das Volumen der Benzinschicht unverändert bleibt. Der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen entspricht dem Unterschied der beiden nach der Einwirkung von Schwefelsäure und rauchender Schwefelsäure erhaltenen Volumina.

Über die Bestimmung des Alkoholgehaltes und der Wassertoleranz in Alkohol-Benzingemischen haben W. R. Ormandy, T. W. M. Pond und W. R. Davies[1]) berichtet. Als höchste oder Gesamtwassertoleranz werden die Anzahl *ccm* Wasser bezeichnet, die eine Gallone (4.536 *l*) des ursprünglich wasserfreien Zweistoffgemisches aufnehmen kann, bevor eine Entmischung eintritt, als restliche Wassertoleranz diejenige, die die Differenz von Gesamtwassertoleranz abzüglich des vorhandenen Wassers darstellen. Die Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens erfolgt in der üblichen Weise durch Beobachtung des Beginns der Entmischung bei Zugabe bekannter Wassermengen.

Um die Fehlerquelle bei der Bestimmung des Gehaltes von Spaltbenzinen an aromatischen Kohlenwasserstoffen auszuschließen, hat J. C. Vlugter[2]) folgende Methode vorgeschlagen: Die Ungenauigkeiten beruhen auf dem Gehalt des Benzins an Olefinkohlenwasserstoffen. Das zu untersuchende Produkt muß daher zunächst mittels eines Molybdänkatalysators bei 300° unter hohem Wasserstoffdruck hydriert werden, wobei die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Grenzkohlenwasserstoffe übergehen. Nunmehr können in dem Produkt die aromatischen Bestandteile durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure bestimmt werden. In einzelnen Fällen, in denen das Spaltbenzin zur Polymerisation neigende Olefine und vor allem Diolefin-Kohlenwasserstoffe enthält, ist vor der Hydrierung bei 300° eine weitere bei niedrigerer Temperatur über einem Nickelkatalysator vorzunehmen.

Zur Bestimmung des potentiellen Wertes von Motortreibstoffen eignet sich nach einer Arbeit von G. G. Brown und C. A. Marshall[3]) vor allem die Feststellung der Octanzahl[4]) sowie die Gesamtverdampfbarkeit. Nachdem die Kraftstoffe nach Octanwerten geordnet worden sind, erscheint ferner auch eine Bestimmung der Verdampfbarkeit zweckmäßig. Weitere Einzelheiten sind in der Originalarbeit einzusehen.

[1]) Journ. Instn. Petrol. Technologists **20**, 913 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 340 (1935). [2]) Journ. Instn. Petrol. Technologists **21**, 36 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2292 (1935). [3]) Nat. Petrol. News **26**, 29 (1934); Oil Gas Journ. **32**, 26, 46 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2637 (1934). [4]) E. Berl, Chem. Ingenieur-Technik, I, S. 336 (1935).

Für die Bestimmung des Gehaltes an Harz, das sich nicht bei der Lagerung des Benzins, sondern während des Betriebes bildet, ist nach einer Mitteilung von T. H. Rogers[1]) von der American Society for Testing Materials folgende vorläufige Vorschrift herausgegeben worden. 50 *ccm* des zu untersuchenden Benzins werden in ein mit Chromschwefelsäure gereinigtes und gewogenes Becherglas eingefüllt. Das Glas wird in einem Heizbad, bestehend aus Äthylenglykol, auf 160—165° erhitzt. Über das Benzin wird ein im Heizbad vorgewärmter Luftstrom von 1 *l*/sek. in das obere Drittel des Becherglases mittels einer erweiterten Austrittsöffnung geleitet. Das Benzin soll hierbei binnen 8 bis 14 Minuten vollkommen verdampfen; daraufhin läßt man den Luftstrom weitere 15 Minuten zwecks vollständiger Trocknung des Rückstandes bestehen. Der Harzgehalt des Benzins wird durch erneutes Wägen des Becherglases festgestellt und in *g*/100 *ccm* Benzin angegeben.

Zur Bestimmung des potentiellen Harzgehaltes von Crackbenzin hat W. H. Thomas[2]) folgende Methode angewendet. In eine Mahlersche Verbrennungsbombe werden 50 *ccm* Benzin eingefüllt, die Bombe wird 20 Minuten lang auf 100° erhitzt und daraufhin der Harzgehalt des Benzins durch Verdampfen des Benzins festgestellt. Bei gut ausraffinierten Benzinen soll der Harzgehalt 5 *mg*/100 *ccm* nicht überschreiten.

Bei der Bestimmung der Klopffestigkeit von Motortreibstoffen wird in Frankreich nach einer Mitteilung von P. Dumanois[3]) allgemein der C.F.R.-Prüfmotor verwendet. Dieser ergibt zufriedenstellende Werte für eine Klassifizierung der Motortreibstoffe hinsichtlich ihres Klopfverhaltens. Von N. Champsaur ist ferner vorgeschlagen worden, die Temperaturerhöhung des Kühlwassers zu messen, wenn im Motor ein Treibstoff unter verschiedenen Bedingungen der Klopfstärke verwendet wird. So wird beispielsweise bei Zumischung von 10% Benzol zum Benzin eine um 0,25° geringere Erhöhung der Kühlwassertemperatur gemessen als bei Verwendung von reinem Benzin. Diese Methode soll sich in jedem wassergekühlten Motor ausführen lassen.

Für die Klopffestigkeitsprüfung hat nach einer Mitteilung von A. E. Becker und C. B. Kass[4]) die Standard Oil Development Co. an Stelle der nur schwer gewinnbaren reinen Paraffinkohlenwasserstoffe n-Heptan und i-Octan aus technischem Destillatbenzin eine Fraktion hergestellt, die ebenfalls als Vergleichsbenzin Anwendung finden kann. Das neue Produkt ist hinsichtlich seines Harzgehaltes und seiner Octanzahl während der Lagerung vollkommen beständig. Einzelheiten über die physikalischen Eigenschaften des neuen Vergleichsbenzins sind in der Originalarbeit einzusehen. H. Brückner.

[1]) Nat. Petrol. News **26**, Nr. 15, 30 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3879 (1934). — [2]) World. Petrol. Congr. 1933, Proceed. **2**, 122 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2021 (1934). — [3]) World. Petrol. Congr. 1933, Proceed. **2**, 206 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2331 (1934). — [4]) World. Petrol. Congr. 1933, Proceed. **2**, 150 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2021 (1934).

Um eine für Fabrikslaboratorien geeignete Methode der Fluorbestimmung in Gasen und Lösungen der Superphosphat-Industrie zu finden, hat E. N. Issakow[1]) vergleichende Versuche mit den Methoden nach G. Starck[2]), L. Schucht und W. Möller[3]) und N. Sahlbom und F. W. Hinrichsen[4]) ausgeführt. Bei der Bestimmung des Fluors in der Luft wurden gemessene Mengen der Abgase durch zwei Waschflaschen von 500 *ccm* Inhalt durchgesaugt, die 0,5 n-Lauge enthielten, worauf dann der Fluorgehalt der Lauge festgestellt und auf 1 *l* Luft berechnet wurde. Nach denselben Methoden wurde auch der Fluorgehalt in den wäßrigen Lösungen der Kammern geprüft. Issakow kommt zu dem Schluß, daß die Methode nach Starck wohl sehr genaue Werte gibt, für Fabrikslaboratorien aber zu kompliziert und zeitraubend ist: da die Methoden von Schucht und Möller, sowie von Sahlbom und Hinrichsen im Mittel nur um 0,05% höhere Werte ergeben, so glaubt er sie für diese Bestimmungen ihrer leichteren Ausführung wegen empfehlen zu können. W. Dehio.

Eine verkürzte Methode für Fabrikslaboratorien zur Untersuchung von Kalksteinen gibt N. W. Udowenko[5]). Man wägt in zwei Bechergläser von 200 *ccm* je 0,5 *g* der Probe ab, gibt je 10 *ccm* einer konz. Kaliumnitratlösung hinzu, bedeckt mit einem Uhrglas und löst die Einwagen in je 20 *ccm* Salpetersäure (D 1,4). Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung spritzt man die Uhrgläser mit 10%iger Kaliumnitratlösung ab und erwärmt die Lösungen 3—5 Minuten auf einer Eisenplatte.

In dem einen Becherglas bestimmt man dann SiO_2 und $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, indem man etwa 60 *g* heißes Wasser zusetzt und vom Niederschlag (SiO_2) durch ein aschefreies Filter abfiltriert. Den Niederschlag wäscht man 8—10mal mit heißem Wasser, gibt das feuchte Filter in einen gewogenen Platintiegel, verascht und glüht 10 Minuten in einem Muffelofen. Im Filtrat fällt man in üblicher Weise Fe und Al mit Ammoniak und bestimmt deren Gehalt zusammen durch Glühen des Hydroxydniederschlags im Platintiegel und Wägen.

In der zweiten Einwage wird das Calcium bestimmt, indem man 30 *ccm* heißes Wasser zugibt, von der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltriert, im Filtrat Eisen und Aluminium durch Neutralisation mit Ammoniak ausfällt, wieder abfiltriert, dann das Filtrat zum Kochen erhitzt und in ihm durch Zugabe kleiner Mengen 5%iger Oxalsäurelösung das Calcium fällt. In dem ausgewaschenen Calciumoxalatniederschlag bestimmt man in üblicher Weise das Calcium maßanalytisch. Die ganze Analyse läßt sich auf diese Weise in $1^1/_2$ Stunden ausführen. Die erhaltenen Werte für Kieselsäure weichen nicht wesentlich von den nach dem alten Verfahren erhaltenen ab. W. Dehio.

Neue colorimetrische Verfahren zur Bestimmung von toxisch wirkendem Aluminium in Böden hat A. L. Potapow[6]) angegeben.

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 896 (1934). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **51**, 61 (1912). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **46**, 449 (1907). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **46**, 448 (1907). — [5]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 907 (1934). — [6]) Compt. rend. Acad. Sci. U.R.S.S. (russ.) **1**, 589 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2717 (1935).

Für die Entwicklung von Pflanzen in subtropischen Böden wirkt nicht nur deren Säurereaktion, sondern auch ein Überschuß von Aluminium-Ionen schädlich. In diesem Fall ist eine erhöhte Düngung mit Superphosphat anzuwenden. Für die Bestimmung der Konzentration an schädlichen Aluminium-Ionen wurde folgende Methode ausgearbeitet: Es wird ein wäßrig-alkoholischer Auszug von Rhamnusbeeren sowie von Tagetesblumenblättern hergestellt. Ein Zusatz von 1—5 Tropfen dieser Extrakte zu 10—20 *ccm* einer Aluminiumsalzlösung bewirkt im ersten Fall das Auftreten einer blauen, im zweiten einer gelben Färbung, deren Intensität sich mit dem Anwachsen der Aluminiummenge steigert. Mittels dieser Indikatoren kann man noch 1,0—0,1 Teile Aluminium je Million Teile der untersuchten Lösung erkennen. Diese Indikatoren besitzen somit eine mehr als ausreichende Empfindlichkeit, um das Vorhandensein schädlicher Aluminiummengen aufzuzeigen. In Gegenwart von Palladium wird die Intensität der Färbung der Indikatoren herabgesetzt und z. T. ganz gehemmt. H. Brückner.

Glasuntersuchungen. Untersuchungen über die Veränderlichkeit der chemischen Eigenschaften von Glasoberflächen hat G. Keppeler[1]) durchgeführt. Die Widerstandsfähigkeit von Glasoberflächen ist in starkem Maß abhängig von der Art ihrer Entstehung, wie z. B. frei geblasen, gezogen, in Form geblasen, gepreßt usw., sowie von der Nachbehandlung, wie der Einwirkung von Hitze, chemisch einwirkenden Kühlgasen, Schleifen und Polieren. Aus diesem Grund schwankt auch das Ergebnis der Auslaugungsversuche bei Anwendung von Glasgrieß und Glasoberflächen sehr stark. Der Vergleich der Auslaugung aus dem Verhalten der tieferen Schichten und dem der eigentlichen Oberfläche läßt somit Rückschlüsse zu auf die Art der Vorbehandlung des Glases. Die stärkste Vergütung einer Glasoberfläche wird durch die Einwirkung von sauren Gasen erzielt; ein Erhitzen ohne Kühlgaswirkung bewirkt eine Anreicherung von Alkali an der Oberfläche. Ebenso wirkt ein Schleifen und Polieren verbessernd.

Eine zuverlässig arbeitende Methode zur Bestimmung der Löslichkeit von Kalk-Natrongläsern hat O. G. Burch[2]) angegeben. Diese erfüllt die Anforderungen einer schnellen Ausführungsmöglichkeit, einer Ausführbarkeit mit einfachen Laboratoriumsmitteln, genügender Reproduzierbarkeit und der direkten Beziehung der erhaltenen Versuchswerte zur praktischen Haltbarkeit des Glases. Im einzelnen wird zweckmäßig wie folgt gearbeitet: Etwa 120—130 *g* Glas werden in einem Mörser zerstoßen; der Glasstaub wird nacheinander je durch ein 40- und 50-Maschensieb (Korngröße zwischen 0,3 und 0,4 *mm*) abgesiebt, wobei mindestens 11 *g* dieser Fraktion anfallen sollen. Nunmehr reinigt man das gekörnte Material zunächst mittels eines Magneten von Eisenteilchen, wäscht es mit Alkohol aus und trocknet 1 Stunde lang

[1]) Glastechn. Ber. **12**, 366 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2062 (1935). — [2]) Bull. Americ. ceram. Soc. **13**, 200 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 135 (1935).

bei 110°. Daraufhin versetzt man genau 10 *g* in einem 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben aus Pyrexglas mit 50 *ccm* 0,02 n-Schwefelsäure, verschließt den Kolben mittels eines Gummistopfens und erwärmt ihn in einem Wasserbad 4 Stunden lang auf 88,9° C. Anschließend wird der Kolben schnell durch fließendes Wasser abgekühlt und die Säure mit 0,02 n-Natronlauge unter Verwendung von Phenolrot als Indikator titriert. Das aus dem Glas ausgelaugte Alkali wird in Natriumcarbonat umgerechnet. Der Fehler dieser Methode soll 4% nicht überschreiten. Infolge der Einfachheit der Durchführung können an einem Tage die Löslichkeitswerte von bis zu sechs Gläsern bestimmt werden.

Für die Bestimmung der Viscosität von geschmolzenem Glas hat R. G. Hunter[1]) die Methode der freifallenden Kugel angewendet. Zu diesem Zweck schmelzt man in einem cylindrischen Tiegel, der sich in einem elektrisch geheizten Ofen befindet, die Glasprobe ein. Außerhalb des Schutzmantels des Ofens befinden sich als Marke zwei Drahtspulen, die zum Schwingungskreis eines Verstärkers gehören. Beim Durchfallenlassen einer Platin-Rhodiumkugel von 12 *mm* Durchmesser wird die Frequenz des Schwingungskreises geändert; somit kann die Zeitdauer des Kugelfalles zwischen den Marken sehr genau, mit einem Fehler von weniger als 3%, gemessen werden. H. Brückner.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Fresenius.

Die Anwendung filtrierten ultravioletten Lichtes bei forensischen Untersuchungen ist von verschiedenen Seiten[2]) in Vorschlag gebracht worden. F. W. Martin[3]) weist demgegenüber darauf hin, daß von den für die Toxikologie in Betracht kommenden anorganischen Stoffen nach seinen Versuchen nur Kalomel eine leuchtend lachsfarbige Fluorescenz zeigt und daß er bei Alkaloiden keinerlei spezifische und charakteristische Fluorescenzen beobachtete. Da zum Nachweis der Gifte gute chemische Methoden zur Verfügung stehen und da kleine Mengen von Fremdkörpern bei der Prüfung mit ultravioletten Licht leicht Störungen bewirken können, hält Martin die Bedeutung dieser Methode für gering.
W. Fresenius.

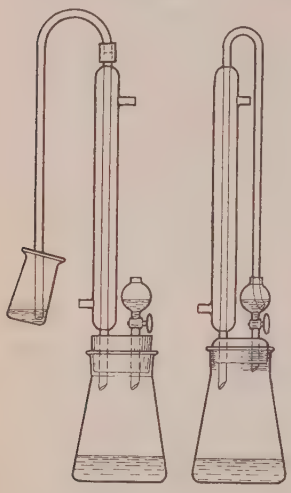
Untersuchung von Tintenschriftspuren. F. J. Ward[4]) hat an einem umfangreichen Material studiert, wie sich unter dem Mikroskop teilweise ausradierte Tintenstriche von durch Abdruck eines nassen Tintenschriftzuges (Offset) von demselben oder einem andern Schriftstück entstandenen unvollkommenen Tintenstrichen unterscheiden.

Im ersteren Fall finden sich, einerlei ob mit dem Messer oder mit Gummi radiert wurde, stets aus dem Papierverband losgelöste beschädigte Fasern.

[1]) Journ. Americ. ceram. Soc. **13**, 121 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 770 (1935). — [2]) P. W. Danckwortt und E. Pfau, Arch. d. Pharm. **265**, 68 (1927); vergl. diese Ztschrft. **97**, 186 (1934). R. Robl, Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 608 (1926); vergl. diese Ztschrft. **69**, 121 (1926) u. a. — [3]) Analyst **59**, 531 (1934). — [4]) Analyst **59**, 343 (1934).

Die Farbreste auf der Papieroberfläche erscheinen sehr verschieden stark. Ihre Ränder sind diffus, schwach gefärbte Fasern mit dunklen Seitenrändern sind selten. Bei Abdrücken erscheint das Papier intakt. Die Farbteilchen sind scharf umrandet. Die Farbfläche erscheint einheitlich. Schwach gefärbte Fasern zeigen eine graduelle Verteilung der Farbstoffe. W. Fresenius.

Zur Zerstörung der organischen Substanz bei toxikologischen Untersuchungen empfiehlt M. Duyster[1]) nach einem Vorschlag von W. Zaadnoordyk die Verwendung von Caroscher Säure. Das Material muß trocken sein und darf (zur Vermeidung von Explosionen) keinen Alkohol enthalten. Es wird daher mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Die so erhaltene Masse bringt man in den Erlenmeyerkolben der in Abb. 4 dargestellten Apparatur[2]). In den Tropftrichter (bei Form A auch in das Becherglas) bringt man die aus 60 Raumteilen Perhydrol und 30 Raumteilen konzentrierter arsenfreier Schwefelsäure frisch bereitete und auf Zimmertemperatur abgekühlte Mischung und läßt für je 20 *g* der trockenen Masse 20 *ccm* dieser Lösung einfließen, schüttelt um, kühlt bei zu stürmischer Reaktion, gibt dann weitere Anteile der H_2O_2-Schwefelsäure tropfenweise hinzu und erwärmt $^1/_2$ Stunde auf dem Drahtnetz. Nun spült man den Kühler mit der im Tropftrichter (B) oder dem Becherglas (A) befindlichen Lösung und dann mit Wasser aus, indem man den Erlenmeyerkolben unter der Wasserleitung abgekühlt, wodurch die Flüssigkeiten eingesaugt werden. Man nimmt den Kühler ab, verjagt den Perhydrolüberschuß auf dem Wasserbad (nötigenfalls unter vorsichtiger Zugabe von Alkohol. Die so erhaltene Lösung benutzt man zur Untersuchung.



A Abb. 4. B

Das Verfahren vermeidet sicher Verluste flüchtiger Bestandteile (Hg, As) und zeichnet sich durch Vollständigkeit der Zerstörung aus. W. Fresenius.

Zum toxikologischen Nachweis des Cers in Organen und Exkreten gibt C. Provinciali[3]) kritische Beobachtungen bekannt. Wegen der Anwesenheit von Eisen kann man keine ammoniakalische Wasserstoffperoxyd-Lösung benutzen, dagegen eignen sich unter gewissen Bedingungen schwefelsaure Strychnin- oder essigsaure Benzidinlösungen. Das Cer

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **63**, 501 (1932). — [2]) Form A ist aus den üblichen Laboratoriumsgeräten zusammengestellt. Form B mit Glasschliffen verdient den Vorzug. — [3]) Arch. ital. Sci. farmacol. **1**, 101 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2699 (1935).

wird fast ausschließlich durch den Darm ausgeschieden. Bei oraler Aufnahme wird es fast nicht resorbiert. Bei intravenöser Zufuhr geht es zunächst ins Blut und findet sich später in den Organen, bei chronischer Vergiftung namentlich in der Leber und den Nieren. W. Fresenius.

Blut. Zum Nachweis geringer Blutmengen in gerichtlichen Fällen empfiehlt Otto Schmidt[1]) die von O. Schumm[2]) vorgeschlagene Reaktion des Zusammenschmelzens von Hämin mit Resorcin wobei sich Pyratin bildet, das charakteristische Absorptionsstreifen im Spektrum zeigt. Nach Schmidt gelingt die Erzeugung des Pyratins beim direkten Zusammenschmelzen von auch älteren Blutteilchen oder Blutflecken mit Resorcin. Nimmt man statt Resorcin Phenol, so erhält man eine ähnliche Substanz, deren Hauptabsorptionsstreifen bei 550 oder 549 liegen. Die Resorcinreaktion ist jedoch vorzuziehen. Hinsichtlich des Vorgehens im einzelnen sei auf das Original verwiesen.

Julius Schmidt und Walter Hinderer[3]) haben das zum Nachweis von Persulfaten und Peroxydasen von ihnen empfohlene 2,7-Diaminfluoren Chlorhydrat auch speziell zum Blutnachweis vorgeschlagen. Es liefert mit Blut und Wasserstoffperoxyd eine Blaufärbung. Man kocht das blutverdächtige Objekt mit alkoholischer Kalilauge aus, säuert mit Essigsäure schwach an, gibt einige Tropfen der wäßrigen 1%igen Reagenslösung und wenig 3%ige H_2O_2-Lösung hinzu. Es tritt auch bei sehr geringen Blutmengen (1 Tropfen Blut in 50 *l* Wasser) deutliche Blaufärbung ein. Die Reaktion ist viel empfindlicher als die Benzidin- oder Guajactinktur-Reaktion.

L. Rosenthaler[4]) bestätigt das Eintreten der Reaktion, weist aber darauf hin, daß sie in der angegebenen Form durchaus nicht spezifisch für Blut ist, da eine große Anzahl von oxydierend wirkenden Stoffen gleichfalls die Blaufärbung gibt. Er macht darauf aufmerksam, daß es für den Blutnachweis wichtig sei, daß auch die nach Weber-Schumm[5]), nach Zusatz von Essigsäure hergestellte Blutausschüttelung mit Chloroform ebenfalls die Blaufärbung liefert.

Undeutliche oder unsichtbare Abdrücke von blutigen Fingern kann man nach M. Wagenaar[6]) durch Bepinseln mit alkoholischer Benzidinlösung (100 *mg* Benzidin, 40 *ccm* Alkohol 3 *ccm* 3%ige Wasserstoffperoxydlösung) sichtbar machen. Es erscheint dann plötzlich, einerlei auf welchem Untergrund, die Papillarzeichnung in ihrer ganzen Feinheit braunschwarz auf dem Untergrund. Um ein möglichst scharfes Bild zu erhalten, behandelt man nochmals mit etwas H_2O_2. Das Sichtbarmachen gelingt auch bei alten Blutspuren. Trennt man die braunen Farbklümpchen von der Unterlage ab, so kann man damit die Blutkrystalle herstellen[7]).

[1]) Deutsch. Ztschrft. f. d. ges. gerichtl. Med. **24**, 419 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1223 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **72**, 332 (1927). [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 87 (1932); vergl. auch diese Ztschrft. **98**, 232 (1934). [4]) Pharm. Zentralhalle **74**, 333 (1933). [5]) Vergl. hierzu das Buch v. O. Schumm, diese Ztschrft. **72**, 332 (1927). — [6]) Pharm. Weekbl. **72**, 463 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 408 (1935). — [7]) Vergl. diese Ztschrft. **79**, 101 (1930); **81**, 207 (1930) und diese Ztschrft. **103**, 407 (1935).

Um die Fingerabdrücke zu photographieren, bedeckt man sie mit einem Glasplättchen und drückt sie platt. W. Fresenius.

Mit der Bestimmung des Alkohols in Blut und Urin hat sich J. Peltzer[1]) befaßt. Er empfiehlt, das Blut mit einer Behringschen Spezial-Venüle Nr. 3b zu entnehmen, die 8 *ccm* Blut faßt. Aus ihr werden 7 *ccm* mit einer Pipette entnommen und durch Zufügen von 7 *ccm* 10%iger Natriumwolframat-Lösung und 7 *ccm* zuzutropfender 0,67 n-Schwefelsäure enteiweißt.

Im Filtrat führt Peltzer die Bestimmung im wesentlichen in gleicher Weise aus, wie A. Gettler, J. B. Niederl und A. A. Benedetti-Pichler[2]).

John Evans und A. O. Jones[3]) haben zwar nicht im Blut, sondern im Urin Alkoholbestimmungen in der Weise ausgeführt, daß sie in einem besonderen, von H. W. Southgate und G. Carter[4]) konstruierten Apparat, der in ein 80° warmes Wasserbad eingetaucht ist, einen trocknen Luftstrom durch die zu untersuchende Probe und dann durch mit Schwefelsäure angesäuerte Bichromatlösung leiteten und dann auf jodometrischem Wege den Bichromatüberschuß ermittelten. Sie fanden bei Untersuchung des Urins $1^1/_2$ Stunden nach Aufnahme des Getränks, nach Genuß von 598 *ccm* Bier, enthaltend 29,6 *ccm* absolutem Alkohol, in 100 *ccm* Urin 55,5 *mg* Alkohol und nach Genuß von 67 *ccm* Whisky, enthaltend 27,36 *ccm* absolutem Alkohol, in 100 *ccm* Urin 57 *mg* Alkohol.

In zwei unabhängig von einander fast gleichzeitig ausgeführten Arbeiten haben einerseits A. Heiduschka und E. Flotow[5]) den Blut- und Harn-Alkohol nach Genuß bekannter Weinmengen und andererseits H. Kaiser und E. Wetzel[6]) den Alkoholgehalt des Blutes nach Genuß bekannter Biermengen festgestellt. In beiden Fällen wurden die Bestimmungen nach der Methode von E. M. P. Widmark[7]) ausgeführt, die im Prinzip mit der von Evans und Jones übereinstimmt, aber in bezug auf die Apparatur einfacher ist. In ein geschlossenes Gefäß bringt

I. Heiduschka und Flotow.

Tabelle A: Blutalkohol.

	I	II	III	IV	V
Körpergewicht der Versuchsperson in *kg* . . .	72	75	60	79	65
Getrunkene Weinmenge in *ccm*	710	685	710	685	685
Trinkzeit in Minuten	40	30	45	53	75
Alkoholgehalt des Blutes nach 2 Stunden in ‰	0,84	0,95	1,07	0,77	0,93
Getrunkene Alkoholmenge in *g*	59,3	57,2	59,3	57,2	57,2
Aus dem Blutalkohol berechnete Alkoholmenge in *g*	55,8	63,7	55,9	57,5	54,4

[1]) Chem. Ztg. **57**, 93 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **101**, 230 (1935). — [3]) Analyst **54**, 134 (1929). — [4]) British Medical Journ. 1926, S. 463. — [5]) Pharm. Zentralhalle **74**, 329 (1933). — [6]) Angew. Chem. **46**, 622 (1933). [7]) Vergl. diese Ztschrft. **80**, 402 (1930).

Tabelle B. Harnalkohol.
Die Zeitangabe bezieht sich auf die Beendigung der Alkoholaufnahme, deren Zeitspanne oben verzeichnet ist.

	Zeit in Minuten	Harnmenge *ccm*	Alkohol ‰	Blutalkohol ‰	Harnalkohol ‰	Aus dem Harnalkohol berechnete Alkoholmenge in *g*	Dieselben Werte um 10 v. H. reduziert*)
I	70	190	0,85	0,84	1,07	67,1	60,4
	120	90	1,07				
II	55	165	0,36	0,95	1,06	69,4	62,4
	120	205	1,06				
III	35	380	1,05	1,07	1,45	71,4	64,3
	50	330	1,54				
	85	375	1,55				
	120	105	1,45				
IV	5	160	0,54	0,77	0,75	56,4	50,8
	30	260	1,11				
	50	260	1,04				
	85	185	0,89				
	120	44	0,75				
V	60	190	0,73	0,93	0,98	56,6	51
	120	55	0,98				

*) Da der Urin noch andere flüchtige organische Stoffe enthält, sind die Werte der vorstehenden Spalte um 10% reduziert.

II. Kaiser und Wetzel.

	Körperliche Konstitution	Blutalkoholgehalt vor der Kneipe ‰	Blutalkoholgehalt am Schluß der Kneipe ‰	Blutalkoholgehalt 10 h nach der Kneipe ‰	Alkoholgehalt des Bieres %	Biermenge zu $^6/_{20}$ *l* Glas
I	sehr kräftig	0,52	2,22	kam nicht zur Blutentnahme	3,8	19
		0,29	2,88			
		0,38	2,47			
II	mittelkräftig	0,57	1,50	0,43	3,8	18
		0,18	1,30	0,14		
		0,21	1,47	0,20		
III	sehr kräftig	0,20	2,20	1,10	3,8	13
		0,12	1,85	0,99		
		0,16	1,97	Capillare zerbrochen		
IV	schwächlich	0,29	0,48	0,38	3,8	9
		0,12	0,42	0,17		
		Capillare zerbrochen	0,41	0,24		
V	schwächlich	0,07	1,08	0,19	3,8	6
		0,04	0,84	0,05		
		0,08	0,93	Capillare zerbrochen		

man einerseits eine genau gemessene Menge Bichromatschwefelsäure (0.1—0.25 *g* $K_2Cr_2O_7$ — 100 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure) und, räumlich davon getrennt, eine genau gewogene oder gemessene Blut- (bezw. Harn-)menge und hält das Gefäß 4 Stunden lang auf einer Temperatur von 50—60°. Alle flüchtigen Substanzen verdampfen in die Bichromatschwefelsäure, deren unverbrauchter Bichromatgehalt jodometrisch bestimmt wird. In bezug auf Einzelheiten der Apparatur und der Technik der Blutentnahme sei auf die Originalarbeiten verwiesen. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in den Tabellen I und II (S. 78 79) niedergelegt.

Dazu ist zu bemerken, daß die Personen die zu dem Heiduschkaschen Versuche gedient hatten, sich selbst als alkoholbeeinflußt und zur Autoführung nicht mehr geeignet fühlten, während die Versuchspersonen Kaisers trotz starken Biergenusses nicht den Eindruck machten, daß sie zur Autoführung außerstande gewesen wären.

W. Fresenius.

Über die colorimetrische Bestimmung einiger aliphatischer Aldehyde.

Von

Kurt Fischbeck und Ludwig Neundeubel.

[Eingegangen am 1. November 1935.]

Zur Bestimmung der bei Verbrennung von Alkoholdämpfen an Metalloxyden auftretenden kleinen Aldehydmengen waren die gebräuchlichen Methoden zur quantitativen Aldehydbestimmung nicht anwendbar, da diese entweder die Abwesenheit von Alkohol voraussetzen oder bei den geringen in unseren Versuchen entstehenden Aldehydmengen nicht empfindlich genug sind oder zu viel Zeit in Anspruch nehmen.

Für laufende Probeentnahmen blieb nur die colorimetrische Bestimmung der Aldehyde mit fuchsinschwefliger Säure übrig[1]). Obwohl diese Methode schon lange bekannt ist[2]), hat sie keine allgemeine Anwendung gefunden, weil die Farbintensität der entstehenden Verbindung von verschiedenen Bedingungen abhängig und die Messung mit den bisher gebräuchlichen Colorimetern unvollkommen ist. Durch Anwendung des Stufenphotometers der Firma Zeiss gelang es uns, brauchbare Arbeitsbedingungen festzulegen, unter denen die hier nicht zu erörternden Verbrennungen von Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol verfolgt wurden.

Die größte Schwierigkeit bereitete die geringe Haltbarkeit der fuchsinschwefligen Säure. U. Guyon[3]) spricht ihr nur eine Verwendungsmöglichkeit von wenigen Tagen zu. Auch wir fanden, daß ihre Wirksamkeit im Laufe von 2 Monaten bis auf ein Zehntel herunterging. Aus diesem Grund war ein längerer Gebrauch der nach Guyon dargestellten und ohne besondere Vorsichtsmaßregeln aufbewahrten Säure für unsere Zwecke ausgeschlossen. Wir mußten deshalb versuchen, die Ursache der geringen Haltbarkeit zu finden und abzustellen.

Zu diesem Zweck wurde zuerst der Einfluß der Acidität der fuchsinschwefligen Säure und anschließend die Wirkung der Oxydation auf die Farbstärke der Mischungen von Aldehyd und fuchsinschwefliger Säure ermittelt.

[1]) Vergl. Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 5. Aufl., S. 448 (1931). – [2]) Schimmel & Co., Bericht 1907, S. 123. – Berichte von Roure-Bertrand Fils, Grasse 1907, S. 85. – E. Mc Kay Chace, Journ. Americ. Chem. Soc. **28**, 1472 (1906). – [3]) Compt. rend. **105**, 1182 (1887).

Zur Neutralisation von 10 *ccm* der nach Guyon dargestellten Säure waren 5,4 *ccm* n-Natronlauge erforderlich.

Tabelle I.

Einfluß der Acidität bei Lösungen von Formaldehyd, fuchsinschwefliger Säure und Natronlauge auf die Photometerablesung.

Lösung				
Fuchsinschweflige Säure *ccm*	Formaldehyd (0,4%ig) *ccm*	n-Natronlauge *ccm*	Wasser *ccm*	$\log \frac{100\ J}{J_0}$ *)
10	1,8	0	8,2	1,008
10	1,8	1,5	6,7	1,025
10	1,8	3,0	5,2	1,008
10	1,8	4,0	4,2	1,004
10	1,8	5,0	3,2	0,959
10	1,8	5,2	3,0	0,949
10	1,8	5,3	2,9	0,875
10	1,8	5,4	2,8	0,544
10	1,8	5,5	2,7	1,866
10	1,8	5,6	2,6	1,983
10	1,8	5,8	2,4	1,986
10	1,8	6,0	2,2	1,986
10	1,8	8,2	0	1,986

*) $\frac{100\ J}{J_0}$ ist die Photometerablesung.

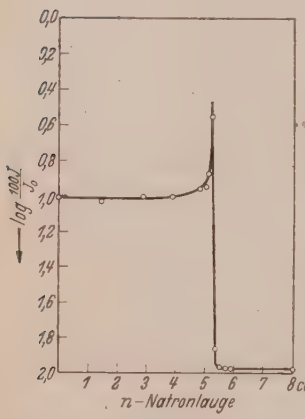


Abb. 5.

Es wurde eine Reihe von Lösungen bereitet, die bei unverändertem Gehalt an fuchsinschwefliger Säure und Formaldehyd Natronlauge in abgestuften Mengen enthielten. Diese Lösungen wurden nach folgendem Plan hergestellt: 10 *ccm* Säure + 1,8 *ccm* Aldehydlösung (0,4%ig) + x *ccm* n-Natronlauge + (8,2 — x) *ccm* Wasser = 20,0 *ccm* Lösung. (Vergl. Tab. I).

Unmittelbar nach Zugabe des Formaldehyds kam die gesamte Lösung für 5 Minuten in ein auf 80° C gehaltenes Wasserbad. Dann wurde sofort in Eiswasser bis auf 20° C abgekühlt. 20 Minuten nach Entfernung aus dem Wasserbad wurde die Lösung im Stufenphotometer geprüft. Als Lichtfilter wurde das blaue Filter S_{47} (4700 Å) verwendet.

In Tab. I und Abb. 5 ist die Farbstärke der so behandelten Mischungen dargestellt. Die Werte gelten für eine Schichtdicke der Lösung von 1,07 *mm*.

Auf der Abszisse ist der Gehalt an Natronlauge in den einzelnen Mischungen angegeben, ausgedrückt in *ccm* n-Natronlauge. Die Ordinate gibt die Farbstärke der Lösung an und ist mit dem Logarithmus der Photometerablesung beziffert. Der Abstand von der Grundlinie ist ein Maß für die von der Lösung verschluckte Lichtmenge.

Ein Vergleich der verschiedenen Lösungen ergibt, daß, so lange die Lösung sauer ist, die Farbtiefe unabhängig von der Acidität ziemlich konstant bleibt.

Kurz vor dem Neutralpunkt zeigt sich im sauren Gebiet eine Vertiefung der Farbe. Sobald der Neutralpunkt überschritten und die Lösung alkalisch wird, erfolgt eine Aufhellung; die alkalische Lösung absorbiert praktisch kein Licht mehr.

Die colorimetrische Aldehydbestimmung mit fuchsinschwefliger Säure ist also am empfindlichsten ganz in der Nähe des Neutralpunktes. Doch spielt hier die Acidität eine so große Rolle, daß schon ganz geringe Schwankungen im Säuregehalt einwandfreies Arbeiten unmöglich machen.

Anders ist es dagegen im sauren Gebiet weiter vom Neutralpunkt entfernt. Hier läßt sich bei gegebener Aldehydkonzentration der Säuregehalt in weiten Grenzen ändern, ohne daß dies gleichzeitig eine Änderung der dieser Aldehydkonzentration entsprechenden Farbtiefe bewirkt.

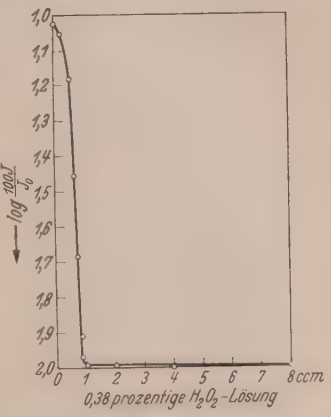


Abb. 6.

In diesem „stabilen" Gebiet sind einwandfreie Ergebnisse zu erwarten[1]).

Eine Veränderung des Säuregehaltes der fuchsinschwefligen Säure durch Entweichen von SO_2 kann also nicht die Ursache für die kurze Brauchbarkeit der Säure für die colorimetrische Aldehydbestimmung sein. Vielmehr war zu erwarten, daß die Veränderung der fuchsinschwefligen Säure auf die Einwirkung von Sauerstoff zurückzuführen sei[1]).

Um dies zu untersuchen, wurde wieder eine Reihe von Lösungen hergestellt, die je 10 *ccm* fuchsinschwefliger Säure und 8,2 *ccm* einer Wasserstoffsuperoxydlösung wechselnder Konzentration enthielten. Nach Zugabe von 1,8 *ccm* einer 0,4%igen Lösung von Formaldehyd wurde genau so verfahren, wie oben beschrieben.

Tab. II (S. 84) und Abb. 6 zeigen die Ergebnisse. Die Werte sind

[1]) K. Josephson, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **56**, 1771 (1923); vergl. diese Ztschrft. **69**, 406 (1926).

wieder berechnet für eine Schichtdicke der Lösung von 1,07 *mm*. Die Abszisse zeigt den Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd, ausgedrückt in *ccm* einer 0,38%igen Wasserstoffsuperoxydlösung. Die Beschriftung der Ordinate gibt wieder die Prozente des durch die Lösung hindurchgegangenen Lichtes logarithmisch aufgetragen an. Der Abstand von der Abszisse ist wie oben ein Maß für die Farbstärke.

Tabelle II.

Einfluß von Sauerstoff auf die Photometerablesung bei Lösungen von Formaldehyd, fuchsinschwefliger Säure und Wasserstoffsuperoxyd.

Lösung				
Fuchsinschweflige Säure	Formaldehyd (0,4%ig)	H_2O_2-Lösung (0,38%ig)	Wasser	$\log \frac{100\ J}{J_0}$
ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*	
10	1,8	0,05	8,15	1,021
10	1,8	0,2	8,0	1,049
10	1,8	0,5	7,7	1,181
10	1,8	0,64	7,56	1,454
10	1,8	0,7	7,5	1,681
10	1,8	0,8	7,4	1,908
10	1,8	0,82	7,38	1,968
10	1,8	1,0	7,2	1,991
10	1,8	2,0	6,2	1,993
10	1,8	4,0	4,2	1,994
10	1,8	8,2	—	1,994

Schon geringe Oxydation bringt die Wirksamkeit des Reagenses zum Verschwinden. Es ist also nötig, den Sauerstoff auszuschließen. Das geschieht am einfachsten, indem man das mit Bürette versehene Vorratsgefäß der Säure derart mit einem Wasserstoff-Kippapparat verbindet, daß für entnommene fuchsinschweflige Säure Wasserstoff nachströmt.

Unter Beachtung dieser Vorsichtsmaßregel haben wir dann fuchsinschweflige Säure in folgender Weise hergestellt:

10 *g* Fuchsin wurden in 10 *l* Wasser gelöst, dann wurde gasförmiges Schwefeldioxyd bis zur Entfärbung eingeleitet (ungefähr enthalten in 220 *ccm* Bisulfitlauge). Alle weiteren Versuche wurden mit der so dargestellten und unter Wasserstoffdruck aufbewahrten Säure ausgeführt. Die Säure wurde von Zeit zu Zeit mit einer Aldehydlösung bekannter Konzentration geprüft, und zwar immer in einer Mischung von 10 *ccm* Säure, 1 *ccm* einer 0,4%igen Formaldehydlösung und 9 *ccm* Wasser. Im übrigen wurde bis zur Ablesung im Photometer genau so verfahren wie bei den oben erwähnten Versuchen angegeben. Wie aus folgenden

Angaben ersichtlich ist, war selbst nach monatelanger Aufbewahrung dieser Säure keine Änderung ihrer Wirksamkeit zu erkennen:

Alter in Tagen	2	10	34	65	157	243
Photometerwert $\left(\log \frac{100\,J}{J_o}\right)$	1,40	1,41	1,39	1,40	1,36	1,40

Nachdem Gewähr für die Haltbarkeit der angewendeten fuchsinschwefligen Säure gegeben war, konnte an die Untersuchung der weiteren für das Zustandekommen der colorimetrischen Messung erforderlichen Bedingungen herangegangen werden. Es hat sich bewährt, von der fuchsinschwefligen Säure und der aldehydhaltigen Lösung je gleiche Volumina — in unserem Fall je 10 *ccm* — zu verwenden. Da die Farbe dieser Mischungen von der Temperatur abhängt und sich mit der Zeit ändert, ist es wesentlich, Temperaturen und Zeiten, bei denen im Photometer abgelesen wird, genau einzuhalten. Sie sind für die drei von uns untersuchten Aldehyde verschieden.

Die Bestimmung von Formaldehyd.

Mischt man die beiden Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur, dann geht die Vertiefung der Farbe langsam vor sich. Wir haben daher die Gesamtlösung unmittelbar nach der Mischung in verschlossenem Gefäß in ein auf 80° C gehaltenes Wasserbad gebracht, darin genau 5 Minuten belassen, sie darauf sofort in Eiswasser bis auf 20° C wieder abgekühlt und bei dieser Temperatur aufbewahrt. Die Messung im Stufenphotometer wurde immer genau 25 Minuten nach Mischung der Lösung ausgeführt, weil sich bei kürzerem Warten die Farbtiefe noch während der Ablesung ändert.

Die Bestimmung von Acetaldehyd.

Hier ist vorheriges Erwärmen der Lösung nicht geeignet, weil dabei eine Aufhellung eintritt. Wir haben daher die Mischungstemperatur von 20° C bis zur Ablesung beibehalten. Die Farbe hat ihr Maximum schon 12 Minuten nach Mischung der Flüssigkeit erreicht, so daß jetzt der beste Zeitpunkt zur Ablesung ist. Dann erfolgt bereits eine Aufhellung, die bedeutend rascher verläuft als bei Formaldehyd.

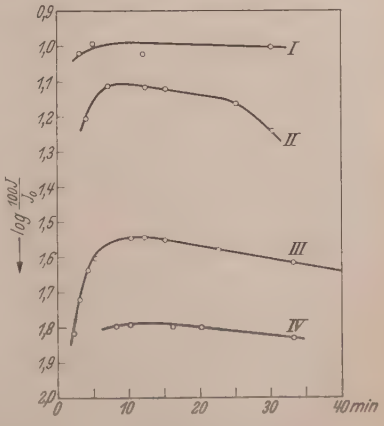


Abb. 7.

In Abb. 7 sind diese Verhältnisse graphisch dargestellt. Die Kurven stellen den zeitlichen Verlauf der Farbtiefe von verschieden stark konzentrierten Acetaldehydlösungen dar. Kurve I (Schichtdicke 1,07 *mm*) bezieht sich auf 10 *ccm* Säure und 10 *ccm* einer 0,4%igen Acetaldehyd-

lösung; Kurve II (Schichtdicke 30,09 *mm*) auf 10 *ccm* Säure und 10 *ccm* 0,2%ige Acetaldehydlösung; Kurve III (Schichtdicke 1,07 *mm*) auf 10 *ccm* Säure und 10 *ccm* einer 0,08%igen Aldehydlösung; Kurve IV (Schichtdicke 5,14 *mm*) auf 10 *ccm* Säure und 10 *ccm* einer 0,02%igen Aldehydlösung. Gemessen wurde mit Filter S_{47}.

Die folgende Tabelle gibt die Zahlenwerte der obigen Abbildung wieder.

Tabelle III.

Kurve	Minuten	$\log \frac{100\,J}{J_0}$	Kurve	Minuten	$\log \frac{100\,J}{J_0}$
I	3	1,021	III	2	1,819
	5	0,995		3	1,716
	12	1,021		4	1,633
	30	1,008		5	1,602
II	4	1,204		10	1,544
	7	1,113		12	1,546
	12	1,114		15	1,550
	15	1,124		22½	1,579
	25	1,161		33	1,612
	30	1,243	IV	8	1,799
				10	1,792
				16	1,799
				20	1,799
				33	1,826

Die Bestimmung von Propylaldehyd.

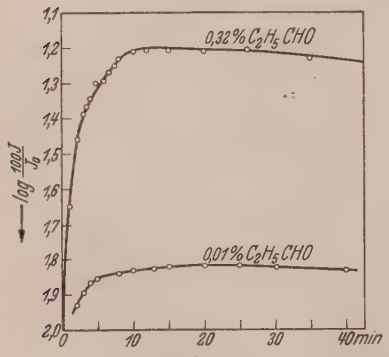


Abb. 8.

Auch hier wurde durchweg bei 20° C gearbeitet. Abgelesen wurde im Photometer genau 20 Minuten nach der Mischung der Flüssigkeiten, da um diese Zeit die Farbtiefe der Lösung am größten ist. Abb. 8 zeigt dies an zwei Kurven, die mit Lösungen von je 10 *ccm* fuchsinschwefliger Säure und je 10 *ccm* Propylaldehydlösung verschiedener Konzentrationen erhalten wurden. Bei der oberen Kurve betrug die Schichtdicke der Lösung 1,07 *mm*, bei der unteren Kurve 30,09 *mm*.

Aufstellung von Eichkurven.

Mit Lösungen bekannten Aldehydgehaltes wurden Vergleichskurven aufgestellt, aus denen sich nach den Ablesungen im Photometer der

Gehalt einer zu untersuchenden Lösung an Form-, Acet- oder Propylaldehyd ohne weiteres entnehmen läßt. Sie sind aus Abb. 9 und 10 ersichtlich und gelten wieder für eine Schichtdicke von 1,07 *mm* unter Verwendung des blauen Filters S_{47}. Die Ordinate ist wie bisher der Logarithmus der Photometerablesung, während die Abszisse die Gewichtsmenge des betreffenden Aldehyds, die in den 10 *ccm* der Aldehydlösung, d. h. in 20 *ccm* des Gemisches enthalten ist, ausdrückt.

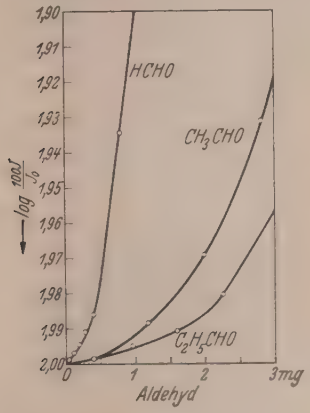


Abb. 9.

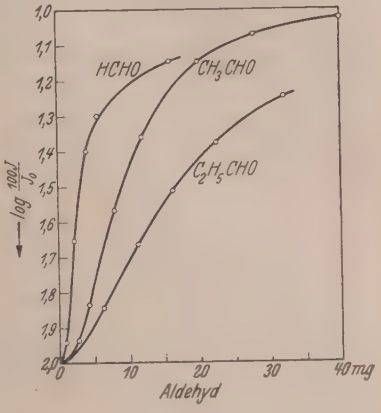


Abb. 10.

Die Zahlenwerte der beiden obigen Abbildungen sind in Tab. IV aufgeführt.

Tabelle IV.

log der Photometerablesung	Entspricht *mg* Formaldehyd *)	log der Photometerablesung	Entspricht *mg* Acetaldehyd *)	log der Photometerablesung	Entspricht *mg* Propylaldehyd *)
1,998	0,04	1,998	0,4	1,999	0,3
1,997	0,1	1,988	1,2	1,994	0,9
1,995	0,2	1,969	2,0	1,991	1,6
1,991	0,3	1,931	2,8	1,980	2,3
1,986	0,4	1,829	4,0	1,842	6,5
1,934	0,8	1,568	8,0	1,662	11,3
1,653	2,2	1,362	12,0	1,509	16,1
1,398	4,0	1,146	20,0	1,375	22,6
1,301	5,8	1,068	28,0	1,258	32,3
1,146	16,0	1,021	40,0		

*) In 20 *ccm* der Gesamtmischung.

Einfluß von Alkohol.

Da bei unseren Versuchen Alkohol in der aldehydhaltigen Lösung vorhanden war, wurde auch dessen Einfluß auf die Farbtiefe untersucht. Es hat sich jedoch gezeigt, daß erst ein weit größerer Alkoholgehalt, als er in unseren Versuchen auftrat, die Farbtiefe verstärkt. Das Maximum der Farbtiefe wird bei solchen alkoholhaltigen Lösungen nach derselben Zeit erreicht wie bei denen ohne Alkohol. Auch die Aufhellung der Farbe bei diesen Lösungen nahm ungefähr denselben Verlauf wie bei denen ohne Alkoholzusatz.

Im Verlauf der weiteren Untersuchungen, die an anderer Stelle veröffentlicht werden, hat sich die colorimetrische Bestimmung der Aldehyde auf das Beste bewährt.

Heidelberg, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Die Anwendung eines neuen Reagenses zur gravimetrischen Bestimmung einiger Metalle.

III. Mitteilung.

Die Bestimmung von Blei, Thallium, Wismut und Gold.

Von

G. Spacu und M. Kuraš.

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität zu Cluj, Rumänien.

[Eingegangen am 11. Oktober 1935.]

Als Fortsetzung der in dieser Zeitschrift[1]) erschienenen Mitteilungen über die Anwendung von Mercaptobenzthiazol in der quantitativen Analyse wird jetzt noch folgendes mitgeteilt.

Blei.

1. Eine ammoniakalische Lösung von Mercaptobenzthiazol bildet mit Blei-Ionen zweierlei Salze, und zwar ein normales gelbes Salz:

$$(C_7H_4NS_2)_2Pb,$$

und ein weißes, basisches Salz, dessen Zusammensetzung folgender Formel entspricht:

$$C_7H_4NS_2Pb \,.\, OH.$$

Dieses letztere fällt aus heißen neutralen Lösungen als weißer, nadelförmiger krystallinischer Niederschlag aus, welcher durch Trocknen bei 110° schwach gelblich wird.

---

[1]) Diese Ztschrft. **102**, 24 und 108 (1935).

Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Resultate:

Blei

Einwage		Gefunden	Berechnet
0,1166 *g*	$PbSO_4$: 0,0900 *g*	Pb: 52,75 %	53,09 %
0,1014 *g*	0,0786 *g*	52,96 %	—

Stickstoff

43,852 *mg*	N: 1,274 *ccm* (728 *mm*, 22°)	3,22 %	3,58 %
45,564 *mg*	1,382 *ccm* (733 *mm*, 22,5°)	3,38 %	—

Wenn auch die beiden Fällungen quantitativ sind, eignet sich doch nur die letztere zur quantitativen Bestimmung des Bleis, da das normale Salz fast immer mit dem basischen verunreinigt ist und darum zu niedrige Resultate liefert.

Das normale Salz läßt sich aber durch Kochen mit konzentriertem Ammoniak in das basische vollkommen überführen.

Ausführung der Bleibestimmung.

Die wäßrige heiße, neutrale Bleisalzlösung wird mit einem Überschuß einer frisch bereiteten Lösung versetzt, die 1 *g* Mercaptobenzthiazol in 100 *ccm* 2,5%iger Ammoniaklösung enthält. Man läßt diese Reagenslösung aus einer Bürette tropfenweise unter stetigem Rühren zufließen. Es bildet sich ein weißer flockiger Niederschlag, der in einen Filtertiegel filtriert und mit 2,5%igem Ammoniak gewaschen wird. Man trocknet bei 110° bis zum konstanten Gewicht, wobei der Niederschlag durch Wasserverlust schwach gelblich wird. Aus dem Gewicht von $C_7H_4NS_2PbOH$ berechnet man das Blei nach der Formel

$$\% Pb = \frac{F \cdot a}{e},$$

wo a die Auswage, e die Einwage und F = 53,09, log F = 1,72501 ist.

Der Niederschlag läßt sich bei Benutzung von Filtertiegeln gut filtrieren und waschen. Zum Ausfällen muß man mindestens die dreifache Menge der theoretisch erforderlichen Reagenslösung benutzen (z. B. werden für etwa 0,10 *g* Bleinitrat etwa 20 *ccm* der obigen Mercaptobenzthiazollösung verwendet).

Falls der Niederschlag beim Ausfällen gelblich ist, was anzeigt, daß sich zugleich auch etwas von dem normalen gelben Salz gebildet hat, fügt man nach dem Ausfällen einige *ccm* konzentrierter Ammoniaklösung hinzu und erhitzt, bis der Niederschlag vollkommen weiß wird.

Arbeitet man in der Kälte, so fällt das normale gelbe Salz aus, ebenso wie auch aus warmen, sauren Lösungen. Letztere müssen darum zuerst mit Ammoniak neutralisiert, dann erhitzt und mit dem Reagens ausgefällt werden.

Tabelle I.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Nr.	Angewendet $Pb(NO_3)_2$ g	Gewogen $C_7H_4NS_2PbOH$ g	Gefunden Pb %	Berechnet Pb %
1	0,1106	0,1303	62,54	62,56
2	0,1068	0,1256	62,44	—
3	0,1034	0,1215	62,38	—
4	0,1134	0,1333	62,41	—
5	0,1054	0,1241	62,51	—
6	0,1098	0,1292	62,47	—
7	0,0867	0,1023	62,64	—
8	0,0985	0,1159	62,47	—
9	0,1072	0,1265	62,65	—
10	0,1110	0,1309	62,61	—
11	0,1054	0,1241	62,51	—

Thallium.

2. Thallosalzlösungen bilden mit ammoniakalischer Mercaptobenzthiazollösung eine schwefelgelbe mikrokrystallinische Fällung von der Zusammensetzung

$$C_7H_4NS_2Tl.$$

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Werte:

Thallium

Einwage		Gefunden	Berechnet
0,1074 *g*	TlJ: 0,0956 *g*	Tl: 54,91 %	55,17 %
0,1140 *g*	0,1018 *g*	55,09 %	—

Stickstoff

19,604 *mg*	N: 0,6468 *ccm* (732 *mm*, 23°)	3,66 %	3,78 %
29,332 *mg*	0,882 *ccm* (732 *mm*, 23,5°)	3,34 %	—

Da dieses Salz spurenweise, besonders in der Wärme in Wasser löslich ist, darf man nur in der Kälte und mit nicht zu verdünnten Lösungen arbeiten. Gleichfalls soll man zum Ausfällen mindestens das Dreifache der theoretisch erforderlichen Menge des Reagenses benutzen. Die Bedingungen zur Bestimmung des Thalliums sind ähnlich denen, die auch bei der Bestimmung dieses Elementes als TlJ eingehalten werden müssen. Trotzdem ist aber diese Methode der Bestimmung als TlJ vorzuziehen, weil sie viel rascher zum Ziel führt und ebenso gute Resultate liefert. Auch hier wird das Thallium durch direktes Wägen des Niederschlages bestimmt.

Ausführung der Thalliumbestimmung.

Die höchstens 30 *ccm* betragende Lösung wird in der Kälte mit der dreifachen Menge einer frischen ammoniakalischen Mercaptobenzthiazollösung (1 *g* in 100 *ccm* 2,5%igem Ammoniak) tropfenweise versetzt und durch einen Filtertiegel filtriert. Man wäscht mit 30 *ccm* 2,5%igem Ammoniak und trocknet bei 110° bis zum konstanten Gewicht.

Da das Mercaptobenzthiazol-Thallium 55,17% Tl enthält, so ist, wenn e die Einwage, a die Auswage, F 55,17 und log F = 1,74167 ist,

$$\% \text{ Tl} = \frac{\text{F} \cdot \text{a}}{\text{e}}.$$

Tabelle II.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Nr.	Angewendet Tl_2CO_3 *g*	Gewogen $C_7H_4NS_2Tl$ *g*	Gefunden Tl %	Berechnet Tl %
1	0,1005	0,1589	87,22	87,20
2	0,0993	0,1572	87,33	—
3	0,0896	0,1415	87,12	
4	0,0972	0,1538	87,29	—
5	0,0912	0,1442	87,23	—
6	0,1048	0,1656	87,17	
7	0,0902	0,1425	87,15	
8	0,0852	0,1346	87,15	—
9	0,0920	0,1456	87,30	—
10	0,1033	0,1634	87,26	—
11	0,1261	0,1992	87,14	

Wismut.

3. Wismut bildet mit Mercaptobenzthiazol in alkoholischer oder ammoniakalischer Lösung ein chromgelbes Salz von der Konstitution $(C_7H_4NS_2)_3Bi$.

Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Resultate:

Wismut

Einwage		Gefunden	Berechnet
0,1098 *g*	Bi_2O_3: 0,0364 *g*	Bi: 29,73 %	29,54 %
0,1030 *g*	0,0340 *g*	29,58 %	—

Stickstoff

22,10 *mg*	N: 1,156 *ccm* (736 *mm*, 22°)	5,86 %	5,94 %
21,50 *mg*	1,087 *ccm* (735 *mm*, 24°)	5,62 %	—

Da dieses Salz bei der Ausfällung mit ammoniakalischer Mercaptobenzthiazollösung stets mit etwas Wismuthydroxyd verunreinigt ist, kann man das Wismut nicht durch direktes Wägen des Niederschlages bestimmen. Es ist daher nötig, den Niederschlag zu verbrennen und zu

Bi_2O_3 zu glühen. Aus dem Gewicht des Wismutoxyds wird der Wismutgehalt berechnet.

Ausführung der Wismutbestimmung.

Man versetzt die Wismutsalzlösung mit überschüssiger alkoholischer Mercaptobenzthiazollösung. Da man immer mit sauren Lösungen arbeiten muß und da das Mercaptobenzthiazol-Wismut in Säuren löslich ist, fügt man nach dem Ausfällen Ammoniak bis zum schwachen Geruch hinzu, um ein quantitatives Ausfällen zu erzielen. Man erwärmt, damit sich der flockige Niederschlag zusammenballt, filtriert auf ein quantitatives Papierfilter wäscht mit einer frisch bereiteten 2,5%igen Ammoniak-Lösung, der 0,5% Mercaptobenzthiazol zugefügt wurden, und trocknet bei 110°. Den getrockneten Niederschlag trennt man vom Filter und löst den am Filter noch haftenden Teil in heißer verdünnter Salpetersäure, fängt die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel auf, gibt die Hauptmenge des Niederschlags hinzu, verdampft und glüht anfangs schwach, später mit der vollen Flamme des Bunsenbrenners zu Bi_2O_3.

Tabelle III.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Nr.	Angewendet $Bi(NO_3)_3$-Lösung *ccm*	Enthaltend Bi *g*	Gewogen Bi_2O_3 *g*	Entspricht Bi *g*	Differenz
1	10	0,050026	0,0560	0,050232	+ 0,000206
2	10	„	0,0557	0,049964	— 0,000062
3	10	„	0,0558	0,050052	+ 0,000026
4	10	„	0,0557	0,049964	— 0,000062
5	10	„	0,0558	0,050052	+ 0,000026
6	10	„	0,0557	0,049964	— 0,000062
7	20	0,100052	0,1114	0,099926	— 0,000126
8	20	„	0,1117	0,100192	+ 0,000140
9	5	0,025013	0,0279	0,025026	+ 0,000013
10	5	„	0,0278	0,024937	— 0,000076

Für diese Wismutbestimmungen benutzten wir eine essigsaure Lösung von Wismutnitrat, in der der Wismutgehalt durch Ausfällen als basisches Carbonat und Glühen zu Bi_2O_3 bestimmt wurde. In 10 *ccm* dieser Lösung wurden als Mittelwert von fünf Bestimmungen 0,05577 *g* Bi_2O_3 gefunden, was 0,050026 *g* Wismut entspricht.

Gold.

4. Goldlösungen bilden mit alkoholischer Mercaptobenzthiazollösung einen gelblichweißen Niederschlag von der Zusammensetzung

$$(C_7H_4NS_2)_3Au,$$

welcher getrocknet und zu metallischem Gold geglüht wird.

Gold

Einwage		Gefunden	Berechnet
0,0889 *g*	Au: 0,0248 *g*	27,89 %	28,35 %

Stickstoff

11,312 *mg*	N: 0,588 *ccm* (734 *mm*, 19°)	5,87 %	6,04 %
19,777 *mg*	1,0976 *ccm* (733 *mm*, 20°)	6,23 %	—

Ausführung der Goldbestimmung.

Die wäßrige Aurichloridlösung wird mit alkoholischer Mercaptobenzthiazol-Lösung versetzt und dann auf dem Wasserbad erhitzt, um den Alkohol zu vertreiben. Das gelblichweiße Salz, welches mit dem überschüssigen, auskrystallisierten Mercaptobenzthiazol vermischt ist, wird auf ein quantitatives Papierfilter filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei 100° verbrennt man das Filter samt dem Niederschlag und glüht zu metallischem Gold. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind ebenso befriedigend wie bei den klassischen Methoden. Der Vorteil liegt darin, daß diese Methode viel weniger Zeit verbraucht und auch eine Trennung des Golds von einigen Elementen ermöglicht, die mit Mercaptobenzthiazol nicht ausfallen.

Tabelle IV.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Nr.	Angewendet $AuCl_3$-Lösung *ccm*	Enthalten Au *g*	Gefunden Au *g*	Differenz
1	10	0,0110	0,0110	—
2	10	„	0,0110	—
3	10	„	0,0110	—
4	10	„	0,0109	0,0001
5	10	„	0,0109	„
6	10	„	0,0110	—
7	10	„	0,0108	0,0002
8	10	„	0,0109	0,0001

Für diese Bestimmungen wurde eine wäßrige Lösung von Goldchlorid angewendet, in der das Gold nach der bekannten Methode mittels Oxalsäure ausgeschieden und bestimmt wurde. 10 *ccm* dieser Lösung gaben als Mittelwert von drei Bestimmungen 0,0110 *g* Au.

Untersuchungen über die Bestimmung von Blei und Antimon in reinen Metallen und deren Legierungen.

Von

H. Wdowiszewski.

[Eingegangen am 17. Oktober 1935.]

In der Abhandlung von Z. Karaoglanov und B. Sagortschev[1]), sowie in einer früheren Arbeit von Z. Karaoglanov[2]) ist ausgeführt, daß die Ergebnisse der Bleibestimmung als Sulfat in weiten Grenzen schwanken und daß sie von der Art der Fällung und der Zusammensetzung (d. h. dem Vorhandensein anderer Ionen) der Bleilösung abhängen. Es ist dort auch die Sulfat-Methode mit der Chromatmethode verglichen und letztere als genauer gefunden worden; aber auch bei dieser üben die Begleitstoffe in der Lösung einen Einfluß auf die Resultate aus. Angesichts dieser Einwände stellte ich mir die Aufgabe, zu untersuchen, ob dieselben auch bei der Analyse reiner Metalle zutreffen oder ob nicht speziell die Sulfatmethode unter gewissen Bedingungen durchaus richtige Werte liefert.

Meine Untersuchungen über die Bleibestimmungsmethode, die ungefähr 1½ Jahre dauerten, stützen sich in mancher Hinsicht auf die Karaoglanovsche Arbeitsweise. Dieser Arbeit habe ich die Bereitung des reinen Bleinitrats als Ausgangssubstanz mit genau bekanntem Bleigehalt entnommen.

Nach Karaoglanovs Angaben ist Bleinitrat für Untersuchungen solcher Art am geeignetsten.

Da bei der Analyse reiner Metalle die Anwesenheit solcher Verbindungen ausgeschlossen ist, habe ich keine Versuche über das Fällen des Bleisulfats in Anwesenheit von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Ammon- oder Kaliumnitrat usw. ausgeführt.

Für die gewichtsanalytische Bestimmung als Bleisulfat sind, wie bekannt, verschiedene Methoden vorgeschlagen worden. Von diesen ist die Gewichtsmethode nach den Angaben von F. P. Treadwell[3]) am meisten in Anwendung.

Sie wird in folgender Weise ausgeführt. Die Bleisalzlösung versetzt man in einer Porzellanschale mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, verdampft auf dem Wasserbad so weit als möglich, erhitzt sodann über freier Flamme, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen anfangen, und läßt erkalten.

[1]) Diese Ztschrft. **81**, 275 (1930). — [2]) Jahrbuch der Universität Sofia **26**, 101 (1930); vergl. diese Ztschrft. **81**, 275 (1930). — [3]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 9. Aufl., S. 144 (1921).

Hierauf fügt man etwas Wasser und ein gleiches Volumen 95%igen Alkohols hinzu, rührt um, läßt einige Stunden stehen und filtriert dann durch einen Filtertiegel. Man wäscht zunächst mit einer Lösung von 4 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) — 100 *ccm* Wasser — 100 *ccm* Alkohol, dann mit reinem Alkohol, trocknet bei 100° C und erhitzt nach Einstellen in einen mit Asbestring versehenen Porzellantiegel mit der vollen Flamme eines Teclubrenners.

Bei kritischer Betrachtung dieser Methode ergeben sich folgende Bemerkungen:

Meine zahlreichen Erfahrungen und Versuche über diese Methode führten mich zu dem Schluß, daß das Fällen des Bleis aus seiner Nitratlösung die besten Werte liefert, wenn diese zuvor im Wasserbad dreimal zur absoluten Trockne verdampft wird, bis sich die einzelnen Krystalle von $Pb(NO_3)_2$ beim leichten Schütteln des Becherglases frei bewegen und im heißen Zustand keine Salpetersäuredämpfe ausscheiden. Weitere Versuche ergaben, daß die besten Resultate für Bleisulfat erzielt werden, wenn das Fällen von $PbSO_4$ in ganz neutraler oder sonst höchstens nur 1—2 Tropfen Salpetersäure (D 1,2) enthaltender Lösung vorgenommen wird.

Der abgekühlte $Pb(NO_3)_2$-Rückstand wird nach dem Befeuchten mit 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure (D 1,2) mit 50 *ccm* Wasser übergossen und nach Zugabe von 2 bis 4 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84) anfangs im Wasserbad und dann auf einem Asbestdrahtnetz mit kleiner Flamme vorsichtig erhitzt, bis dichte Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Dieses Verdampfen muß sehr vorsichtig ausgeführt werden, sonst kann bei zu wenig Flüssigkeit im Becherglas leicht Verspritzen des Bleisulfatniederschlags stattfinden. Um solche Verluste zu vermeiden, ist es besser, größere Mengen Schwefelsäure anzuwenden, was keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Resultate ausübt. Der abgekühlte Rückstand wird vorsichtig im bedeckten Becherglas mit 50—100 *ccm* kalten Wassers verdünnt und mit 50 *ccm* 96%igem Alkohol versetzt. Nach gutem Vermischen läßt man einige Stunden stehen. Der in einen Filtertiegel mit Hilfe der Saugpumpe abfiltrierte Bleisulfatniederschlag wird mit einer Mischung von 4 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) — 100 *ccm* Wasser — 100 *ccm* Alkohol, endlich mit reinem Alkohol mehrere Male gewaschen, bei 110—120° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Das Erhitzen des Bleisulfatniederschlags nach den Angaben von F. P. Treadwell ergab viel zu niedrige Resultate und mußte deswegen unterlassen werden. Dagegen gab dasselbe Material, in oben beschriebener Weise analysiert, jedoch ohne Erhitzen des Bleisulfatniederschlags mit freier Flamme, ganz gute Resultate.

Weiterhin ist gegen die Arbeitsweise von Treadwell folgendes einzuwenden. In der Beschreibung derselben ist angegeben, daß die

Lösung des Bleis in Salpetersäure, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt, in einer Porzellanschale abgedampft werden soll.

Nach meiner Praxis ist das Verdampfen einer Bleinitratlösung mit Säuren in einer glasierten Porzellanschale auf dem Sandbad oder auf dem Asbestdrahtnetz mit freier Flamme bis zu dichten Schwefelsäuredämpfen zu riskant, da diese Porzellangefäße Blei enthalten, was besonders bei sehr kleinen Bleimengen zu falschen Resultaten führen kann[1]).

Auf Grund der in Fußnote [1]) gemachten Erfahrung habe ich bei der Treadwell-Methode das Verdampfen der Bleilösung in Porzellanschalen unterlassen.

Zur Ausführung genauer Versuche über die Fällung und Bestimmung des Bleis in reinem Metall wurde nach Karaoglanov reines Bleinitrat

[1]) Im Laboratorium einer russischen Fabrik, deren Laboratoriumsvorstand ich war, habe ich bemerkt, daß meine jüngeren Ingenieure bei den Bestimmungen sehr kleiner Bleimengen in „Banka"- und „Billiton"-Zinn zum Verdampfen der von Zinn befreiten Lösungen sich der Porzellanschalen bedienten.

Da die Abnahmebedingungen in Banka und Billitonzinn höchstens einen Gehalt an Blei von 0,01 % zuließen und das Überschreiten dieser Menge auch nur um 0,001 % zur Beanstandung des Materials führte, so mußten die Zinnanalysen auf Blei sehr genau ausgeführt werden.

Da unmittelbar vor meinem Eintritt einige Zinnsorten mit sehr kleinen Spuren Blei geliefert waren, so wurden im Laboratorium nur zulässige Bleimengen gefunden. Zufällig enthielten bei meinem Eintritt die damals gelieferten Zinnpartien etwas mehr Blei, z. B. 0,005 bis 0,008 %, jedenfalls etwas weniger als 0,01 %, so daß sie als geeignet zur Abnahme zugelassen werden konnten. In diesen Zinnlieferungen ergaben aber die Analysen viel höhere Resultate, die bis zu 0,02 % reichten. Das Zinn wurde beanstandet. Diese verdrießliche Erscheinung veranlaßte mich, die weiteren Analysen zu unterbrechen und den Fehler zu suchen, der zweifellos in den analytischen Operationen lag.

Es wurden zwei Blindproben ausgeführt, nämlich einerseits mehrere Versuche, bei denen die zur Bestimmung des Bleis nötigen Reagenzien, also Salpetersäure und Schwefelsäure in Porzellanschalen eingedampft wurden, anderseits mehrere Versuche des Abdampfens derselben Mischungen in Jenaer Bechergläsern. Das Verdampfen wurde in allen Fällen bis zu dichten Schwefelsäuredämpfen durchgeführt.

Nachdem der verbliebene Schwefelsäurerest abgekühlt und mit Wasser verdünnt war, ergab sich nach einigen Stunden in den Porzellanschalen ein Niederschlag, welcher quantitativ 0,007 bis 0,009 % bei einer Zinnanalyse entsprach und qualitativ als Bleisulfat identifiziert wurde.

In der Flüssigkeit in den Jenaer Bechergläsern entstand keine Spur von Bleisulfat.

Diese Versuche haben den Fehler aufgedeckt und von dem Augenblick ab wurde das Abdampfen bei Bleibestimmungen in Zinn nur in Bechergläsern vorgenommen.

Das Material, das zuerst zu viel Blei zeigte, wurde wiederholt analysiert und ergab ganz normale Bleigehalte. Das Zinn wurde als geeignetes Material bezeichnet und zum Verzinnen benutzt.

mit genau bekanntem Bleigehalt hergestellt. Das Salz wurde aus Salpetersäurelösung umkrystallisiert, gewaschen und getrocknet. Der Bleigehalt wurde nach dem Oxydverfahren ermittelt, indem eine gewogene Menge von Nitrat im Porzellantiegel gelinde bis zur Gewichtskonstanz erhitzt wurde.

Einige Bestimmungen ergaben, daß das gewonnene Bleinitrat rein genug war, um als Ausgangssubstanz benutzt werden zu können.

Das Bleinitrat wurde in dicht geschlossenem Wägeglas im Exsiccator aufbewahrt und die Einwage bei Versuchen aus der Differenz der Wägungen ermittelt.

In der Tab. I sind die Ergebnisse der Bleibestimmungen nach der oben angegebenen Arbeitsvorschrift zusammengestellt.

Tabelle I.

Versuch Nr.	Eingewogen $Pb(NO_3)_2$	Wasser	Schwefelsäure (D 1,84)	$PbSO_4$ berechnet	$PbSO_4$ gefunden	Differenz
	g	*ccm*	*ccm*	*g*	*g*	*g*
1	0,5237	50	1,0	0,4792	0,4790	— 0,0002
2	0,5154	„	1,0	0,4716	0,4713	— 0,0003
3	0,2045	„	0,8	0,1871	0,1869	— 0,0002
4	1,0000	„	0,9	0,9150	0,9145	— 0,0005
5	0,6210	„	1,5	0,5699	0,5702	+ 0,0003
6	0,5132	100	1,0	0,4695	0,4692	— 0,0003
7	0,6102	„	1,5	0,5583	0,5582	— 0,0001
8	0,5724	„	2,0	0,5237	0,5232	— 0,0005
9	0,5000	„	1,0	0,4575	0,4574	— 0,0001
10	0,4972	„	1,0	0,4549	0,4551	+ 0,0002
11	0,6724	„	1,2	0,6152	0,6149	— 0,0003
12	0,4530	„	0,9	0,4145	0,4143	— 0,0002
13	0,9112	„	0,7	0,8337	0,8338	+ 0,0001
14	0,8341	„	1,2	0,7632	0,7632	—
15	0,7293	„	2,0	0,6673	0,6675	+ 0,0002
16	0,6711	„	0,8	0,6141	0,6138	— 0,0003
17	0,4880	„	0,8	0,4465	0,4468	+ 0,0003
18	0,4960	„	0,75	0,4538	0,4535	— 0,0003

In den Versuchen 1—8 wurde der trockene Rückstand mit 2—5 Tropfen Salpetersäure (D 1,2) befeuchtet. — In den Versuchen 9—18 ist die Fällung als $PbSO_4$ in ganz neutraler Lösung vorgenommen worden.

Um den Einfluß größerer Mengen Salpetersäure auf die Ergebnisse festzustellen, wurden einige in Tab. II (S. 98) zusammengestellte Bestimmungen bei Gegenwart von Salpetersäure ausgeführt.

Tabelle II.

Versuch Nr.	Eingewogen $Pb(NO_3)_2$	Wasser	Salpetersäure (D 1,2)	Schwefelsäure (D 1,84)	$PbSO_4$ berechnet	$PbSO_4$ gefunden	Differenz
	g	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*g*	*g*	*g*
19	0,8040	50	15	1,5	0,7326	0,7315	— 0,0011
20	0,5301	„	20	2,0	0,4850	0,4830	— 0,0020
21	0,6333	100	25	1,8	0,5795	0,5767	— 0,0028
22	0,5817	„	30	1,8	0,5323	0,5281	— 0,0042

Tabelle III.

Die Bestimmungen des Bleis in dem seit einigen Jahren gelieferten Metall.

Versuch Nr.	Pb %	Versuch Nr.	Pb %	Versuch Nr.	Pb %	Versuch Nr.	Pb %
23	99,95	30	100,00	37	99,96	43	100,00
24	100,00	31	99,96	38	100,04	44	100,00
25	99,90	32	99,91	39	100,03	45	100,00
26	100,00	33	99,84	40	100,05	46	100,00
27	99,90	34	100,00	41	100,04	47	100,00
28	100,00	35	99,97	42	99,75	48	100,00
29	99,93	36	100,00				

Der Mittelwert aus den in Tabelle III mitgeteilten 26 Analysen beträgt rund 100% Pb.

Die Bestimmung des Bleis als Bleichromat.

Die zahlreichen Untersuchungen haben gezeigt, daß diese Methode, in bezug auf den wirklichen Bleigehalt und im Vergleich mit den Ergebnissen der Sulfatmethode, etwas höhere Werte gibt, aber in der Ausführung bedeutend schneller und einfacher ist.

Sie wird in folgender Weise vorgenommen: Die gewogenen Mengen des bei den vorigen Versuchen angewendeten Bleinitrats wurden in 50 bis 100 *ccm* Wasser gelöst. Nach Zugabe von 1 bis 2 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) wurde die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt. Die siedende Lösung wurde mit n-Kaliumchromatlösung in sehr geringem Überschuß versetzt. Die Fällung dauerte ungefähr 10 Minuten, wobei der Niederschlag sich schnell zusammenballte und auf dem Boden des Becherglases sammelte. Nach einigen Stunden konnte der Niederschlag in einen Filtertiegel abfiltriert, mit heißem Wasser durch Dekantation gewaschen, bei 120° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen werden.

Tabelle IV.

Die Bestimmung des Bleis als Chromat im Laboratorium.

Versuch Nr.	Eingewogen $Pb(NO_3)_2$	Wasser	n-K_2CrO_4-Lösung	$PbCrO_4$		Differenz
				berechnet	gefunden	
	g	ccm	ccm	g	g	g
49	0,1516	100	20	0,1479	0,1481	+ 0,0002
50	0,2530	„	„	0,2469	0,2470	+ 0,0001
51	0,5720	„	„	0,5581	0,5581	—
52	0,6752	„	25	0,6588	0,6587	— 0,0001
53	0,7315	„	30	0,7138	0,7141	+ 0,0003
54	0,5008	„	20	0,4887	0,4891	+ 0,0004
55	0,7142	„	25	0,6969	0,6972	+ 0,0003
56	0,8201	75	30	0,8002	0,8001	— 0,0001
57	0,5769	„	20	0,5629	0,5629	—
58	0,4115	„	„	0,4017	0,4019	+ 0,0002

Tabelle V.

Die Bestimmungen des Bleis als Chromat in einigen derselben Bleiproben, deren analytische Ergebnisse Tabelle III enthält.

Versuch Nr.	Eingewogen Blei	$PbSO_4$	Pb	$PbCrO_4$	Pb	Differenz zwischen $PbSO_4$ u. $PbCrO_4$
	g	g	%	g	%	%
59	0,3	0,4389	99,95	0,4683	100,06	+ 0,11
60	0,5	0,7310	99,90	0,7809	100,11	+ 0,21
61	0,3	0,4387	99,93	0,4684	100,07	+ 0,14
62	0,5	0,7315	100,00	0,7801	100,00	—
63	0,5	0,7301	99,75	0,7806	100,08	+ 0,33
64	0,5	0,7315	99,97	0,7810	100,12	+ 0,15
65	0,3	0,4392	100,09	0,4690	100,21	+ 0,21
66	0,5	0,7315	99,96	0,7824	100,31	+ 0,35
67	0,5	0,7316	100,00	0,7805	100,06	+ 0,06
68	0,3	0,4382	99,82	0,4686	100,12	+ 0,30
69	0,3	0,4391	99,99	0,4687	100,16	+ 0,17

Wenn wir aus jedem Versuch der Tabelle V einen Mittelwert von $\frac{PbSO_4 + PbCrO_4}{2}$ berechnen, so bekommen wir folgende Zahlen.

Tabelle VI.

Versuch Nr.	
70	$\frac{99{,}95 + 100{,}06}{2} = \frac{200{,}01}{2} = 100\,\%$ Pb.

(Fortsetzung der Tab. VI: S. 100.)

Fortsetzung der Tab. VI.

Versuch Nr.		
71	$\frac{99{,}90 + 100{,}11}{2} = \frac{200{,}01}{2} = 100{,}00\,\%$	Pb.
72	$\frac{99{,}93 + 100{,}07}{2} = \frac{200{,}0}{2} = 100{,}00\,\%$	„
73	$\frac{100 + 100}{2} = \frac{200{,}0}{2} = 100{,}00\,\%$	„
74	$\frac{99{,}75 + 100{,}08}{2} = \frac{199{,}83}{2} = 99{,}91\,\%$	„
75	$\frac{99{,}97 + 100{,}12}{2} = \frac{200{,}09}{2} = 100{,}05\,\%$	„
76	$\frac{100 + 100{,}21}{2} = \frac{200{,}21}{2} = 100{,}11\,\%$	„
77	$\frac{99{,}96 + 100{,}31}{2} = \frac{200{,}27}{2} = 100{,}14\,\%$	„
78	$\frac{100 + 100{,}06}{2} = \frac{200{,}06}{2} = 100{,}03\,\%$	„
79	$\frac{99{,}82 + 100{,}12}{2} = \frac{199{,}94}{2} = 99{,}97\,\%$	„
80	$\frac{99{,}99 + 100{,}16}{2} = \frac{200{,}15}{2} = 100{,}08\,\%$	„ (Mittel: 100,02 %).

Aus dieser Zusammenstellung ist leicht ersichtlich, daß der Mittelwert an Blei, dessen Mittelwert in Tab. III (S. 98) rund 100% ergab, in der Tab. VI einen Mittelwert zeigt, der nur um 0,02% höher ist.

Auf die Besonderheiten der Ursachen für die Differenzen der beiden Methoden gehe ich nicht ein, bin aber zu glauben geneigt, daß der goldene Mittelweg den wirklichen Bleigehalt in dem reinen Metall ergibt.

Aus diesen Ausführungen bin ich jedenfalls berechtigt zu schließen, daß dieses Blei als sehr reines Metall bezeichnet werden kann, was in den folgenden Analysen der Blei-Antimonlegierungen eine wichtige Rolle spielt.

In dem Abschnitt, der von den Analysen der Blei-Antimonlegierungen handelt, können wir uns überzeugen, daß das Bleisulfat ein Bestreben zeigt, in minimalen Mengen in Lösung zu bleiben. Dieses Bestreben scheint die Ursache der niedrigen Ergebnisse zu sein.

Warum aber die Ergebnisse der Chromatmethode etwas höher ausfielen, ist schwerer zu erklären. Man kann nur annehmen, daß die im Bleichromat enthaltenen minimalen Spuren des Fällungsmittels das Gewicht erhöhen.

Analyse des Antimons.

Von diesem Material sind in verschiedenen Zeiten seit 2 bis 3 Jahren Proben genommen und Kontrollanalysen ausgeführt worden. Für die Bestimmung des Antimons wurde hauptsächlich die Gewichtsmethode von G. Vortmann und A. Metzl[1]) benutzt.

[1]) Diese Ztschrft. **44**, 525 (1905).

Die Einwage von 0,3 *g* des fein gepulverten Antimons wird in 10 *ccm* Salpetersäure heiß gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft. Der trockene Rückstand, mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, wird wieder abgedampft, bis die letzten Spuren von HNO_3 entweichen. Den trockenen Rückstand versetzt man mit 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,2), gibt 50 *ccm* heißen Wassers hinzu und filtriert die abgeschiedene Metaantimonsäure ab. Den auf dem Baritfilter gesammelten Niederschlag wäscht man gründlich mit heißem Wasser und spritzt ihn vorsichtig vom Filter in dasselbe Becherglas, aus dem er filtriert wurde.

Den gewaschenen Antimonniederschlag löst man jetzt im Becherglas in 48 *ccm* konzentrierter heißer Salzsäure (D 1,19), bis die Lösung ganz klar wird. Endlich wird das Filter mit den kleinen Resten des auf dem Filter gebliebenen Niederschlags in die heiße Flüssigkeit geworfen und einige Minuten in dem Wasserbad erhitzt, bis das Filter zu Schleim zerfließt. Die Lösung muß durch Filtrieren von Filterfassern befreit werden. Die Filtermasse wird auf einem neuen Baritfilter gesammelt und mit 200 *ccm* heißem Wasser gewaschen.

Obwohl Vortmann und Metzl ein Verhältnis von 24 *ccm* Salzsäure (D 1,19) zu 100 *ccm* Wasser vorschreiben, kann die Lösung etwas mehr Wasser enthalten, da die Lösung, die beim Fällen mit Schwefelwasserstoff fast zum Sieden erhitzt werden muß, Wasser verdampft, so daß endlich ein Augenblick kommt, wo das von Vortmann und Metzl angegebene Verhältnis Salzsäure zu Wasser eintritt und der anfangs rote Schwefelantimonniederschlag fast momentan sich in eine schwarze und grob krystallinische Modifikation umwandelt. Ist die Flüssigkeit über dem Niederschlag wasserhell, so wird, ohne den Schwefelwasserstoffstrom aufzuhalten, heißes Wasser im Überschuß zugegeben.

Das schwarze Schwefelantimon wird jetzt heiß in den tarierten Filtertiegel mit Saugpumpe filtriert und zuerst mit heißem Wasser gewaschen: dann wird der Kolben mit dem heißen Filtrat abgenommen und der Niederschlag, nachdem ein neuer kalter Kolben mit der Saugpumpe verbunden ist, mit Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff gewaschen. Um den im Niederschlag gebliebenen Schwefelkohlenstoff zu entfernen, wäscht man abermals mit Äther und Alkohol, trocknet bei 110° C bis zur Gewichtskonstanz und wägt.

Die nach der beschriebenen Weise ausgeführten Analysen des Antimons ergaben die in Tab. VII zusammengestellten Werte.

Tabelle VII.

Versuch Nr.	Eingewogen *g*	Sb gefunden %
81	0,3	99,94
82	0,3	99,91
83	0,3	99,96
84	0,3	99,95
85	0,3	99,97
86	0,3	99,99
87	0,3	99,98
	im Mittel . .	99,96

Aus der Zusammenstellung (Tab. VII, S. 101) geht hervor, daß das zur Herstellung der Blei-Antimonlegierung benutzte Antimon hinreichend rein war.

Die Analyse der Blei-Antimonlegierung.

Die aus reinen Metallen hergestellten Legierungen enthalten so kleine Mengen fremder Beimischungen, daß diese in technischen Laboratorien nicht bestimmt werden. Auf Grund der Reinheit der angewendeten Metalle kann die Analyse im Laboratorium vereinfacht und beschleunigt werden, indem man sich bei der Analyse auf Bestimmung nur eines Bestandteils beschränkt, z. B. des Bleis, gegebenenfalls des Antimons. Da die Bestimmung des letzteren nach der Methode von Vortmann und Metzl etwas schneller ausgeführt werden kann als die Bestimmung des Bleis als Bleisulfat und außerdem die Ergebnisse dieser Methode, wie wir weiter sehen werden, viel gleichmäßiger sind, so ist es besser, das Antimon zu bestimmen und das Blei aus der Differenz von 100 zu berechnen (100 — Sb = Pb).

Solche Analysen sind aber nur dann zulässig, wenn das Laboratorium neben anderen Arbeiten viele Legierungsabstiche zu untersuchen hat. Jedenfalls muß von Zeit zu Zeit eine Kontrollanalyse ausgeführt werden, bei der beide Bestandteile bestimmt werden. Die Summe beider Metalle soll ungefähr 100% ergeben, was die richtige Ausführung der Analyse anzeigt.

Da aber in verschiedenen Legierungen auch verschiedene Mengen Antimon neben der überwiegenden Menge Blei entsprechende Einwagen der Legierung erfordern, so muß empirisch bestimmt werden, welchen Einfluß die Menge des eingewogenen Materials auf das Endergebnis ausübt.

In dieser Hinsicht sind folgende Versuche ausgeführt worden: Es wurde von der gebräuchlichsten Legierung mit 97,5% Blei und 2,5% Sb ausgegangen. Hiervon wurden Proben von 1 *g* bis 10 *g* eingewogen und analysiert.

Die Analysenergebnisse sind in Tabelle VIII zusammengestellt, wobei jedes von den aufgeführten Resultaten einem Mittelwert von drei Bestimmungen entspricht.

Tabelle VIII.

Versuch	88	Aus	1 *g*	Legierung	wurden	96,88%	Pb	und	2,49%	Sb	gefunden		
„	89	„	2 „	„	„	97,09 „	„	„	2,39 „	„	„		
„	90	„	3 „	„	„	97,11 „	„	„	2,41 „	„	„		
„	91	„	4 „	„	„	97,36 „	„	„	2,42 „	„	„		
„	92	„	5 „	„	„	97,43 „	„	„	2,55 „	„	„		
„	93	„	6 „	„	„	97,36 „	„	„	2,47 „	„	„		
„	94	„	7 „	„	„	97,15 „	„	„	2,44 „	„	„		
„	95	„	8 „	„	„	97,00 „	„	„	2,50 „	„	„		
„	96	„	9 „	„	„	96,83 „	„	„	2,42 „	„	„		
„	97	„	10 „	„	„	96,79 „	„	„	2,38 „	„	„		

In jeder einzelnen Bestimmung wurde das vom Bleisulfat gewonnene Filtrat mit Schwefelwasserstoff auf Bleigehalt untersucht. Diese Versuche haben gezeigt, daß in den Proben von 88 bis 92 der Bleigehalt des Filtrats sich stufenweise verminderte, bis er in Versuch 92 ein Minimum erreichte, während in den Proben 93 bis 97 dieser Bleigehalt sich vergrößerte und ein Maximum in Probe 97 zeigte.

Diese Versuche beweisen, daß von der Legierung mit 97,5% Pb und 2,5% Sb 5 *g* zur Analyse genommen werden müssen, denn bei dieser Auswage bekommt man ein Optimum an Blei, welches mit 2,55% Sb eine Summe von 99,98% ergibt.

Auf Grund dieser Erfahrung lege ich in folgender Zusammenstellung in Tab. IX eine ganze Reihe Analysen von Blei-Antimonlegierungen ohne Auswahl bei.

Tabelle IX.

Versuch Nr.	Pb %	Sb %	≡ %	Versuch Nr.	Pb %	Sb %	≡ %
98	97,43	2,49	99,92	106	97,43	2,60	100,03
99	97,32	2,47	99,79	107	97,08	2,88	99,96
100	97,29	2,51	99,80	108	97,45	2,42	99,87
101	97,25	2,64	99,89	109	97,34	2,69	100,03
102	97,59	2,40	99,99	110	97,35	2,60	99,95
103	97,09	2,87	99,96	111	97,42	2,57	99,99
104	97,61	2,25	99,86	112	97,46	2,45	99,91
105	97,42	2,59	100,01				

Tabelle X.

Versuch Nr.	Eingewogen Legierung *g*	Pb %	Sb %	≡ Pb + Sb %
113	5	96,94	2,99	99,93
114	3	87,51	12,46	99,97
115	5	96,56	3,36	99,92
116	5	97,11	2,71	99,82
117	6,4122	99,11	0,88	99,99
118	4	92,19	7,68	99,87
119	4	90,26	9,73	99,90
120	4	93,13	6,77	99,90
121	4	91,51	8,43	99,94
122	6,5335	98,98	0,85	99,83
123	9,7695	99,20	0,77	99,97

Die Lösungen in Salpetersäure wurden 2mal mit Salpetersäure verdampft. Der Rückstand nach dem letzten Verdampfen wurde mit einigen Tropfen Salpetersäure durchtränkt.

Was die Legierungen von anderer Zusammensetzung betrifft, so wurde auf Grund empirischer Proben bestimmt, wie viel Material eingewogen werden muß, was natürlich von dem Verhältnis zwischen Pb und Sb in der angegebenen Legierung abhängt.

In Tab. X (S. 103) sind die Analysen verschieden zusammengesetzter Legierungen mit Einwagen und erhaltenen Werten zusammengestellt. Aus dieser Tabelle ist leicht ersichtlich, daß die eingewogenen Mengen ganz gut den analytischen Bedingungen entsprechen, wie aus der letzten Spalte hervorgeht, in der die Summe von Blei und Antimon in %, fast überall beinahe 100% ergibt.

Die weiteren Versuche über die Blei-Antimonlegierungen betreffen das Verdampfen der Lösungen nach dem Lösen des Materials in Salpetersäure. In den Versuchen ist eine und dieselbe Legierung je 3mal in Mengen von 1, 2, 3, 4 und 5 *g* eingewogen worden, wobei der erste Anteil von 1 *g* nach dem Auflösen in Salpetersäure

Tabelle XI.

Versuch Nr.	Eingewogen Legierung *g*	Die Zahl der Abdampfungen	$PbSO_4$ *g*	Pb %	Sb %	Pb + Sb %	Summe %
124	1	1	1,4194	96,97	2,49		
125	1	2	1,4265	97,46	2,54	97,46+2,52	99,98
126	1	3	1,4264	97,46	2,53		
			im Mittel . .		2,52		
127	2	1	2,8461	97,22	2,48		
128	2	2	2,8490	97,32	2,54	97,55+2,53	100,08
129	2	3	2,8557	97,55	2,56		
			im Mittel . .		2,53		
130	3	1	4,2741	97,34	2,50		
131	3	2	4,2792	97,45	2,40	97,52+2,46	99,98
132	3	3	4,2824	97,52	2,48		
			im Mittel . .		2,46		
133	4	1	5,6995	97,35	2,42		
134	4	2	5,7039	97,42	2,50	97,57+2,44	100,01
135	4	3	5,7125	97,57	2,39		
			im Mittel . .		2,44		
136	5	1	7,1294	97,42	2,50		
137	5	2	7,1300	97,42	2,51	97,49+2,50	99,99
138	5	3	7,1344	97,49	2,49		
			im Mittel . .		2,50		

einmal, der zweite zweimal und der dritte dreimal zur Trockne verdampft wurde. Nach dem ersten und zweiten Abdampfen wurde der Rest mit 2—3 *ccm* Salpetersäure getränkt. Nach dem dritten Abdampfen aber wurde der Rest nur mit 1 Tropfen Salpetersäure befeuchtet und mit heißem Wasser verdünnt. Ganz identisch wurden die Versuche mit 2, 3, 4 und 5 *g* Einwage ausgeführt.

In der Tab. XI (S. 104) sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Bei jedem einzelnen Versuch wurde das Abdampfen bis zum vollen Entweichen der Säuredämpfe durchgeführt, wobei einzelne Krystalle von $Pb(NO_3)_2$ bei leichtem Bewegen des Becherglases sich frei bewegten.

Arbeitsvorschrift.

Auf Grund der angeführten Versuchsergebnisse wird die Analyse der Blei-Antimonlegierungen folgendermaßen ausgeführt:

Abhängig von der Menge des Antimons in der Legierung werden 5—10 *g* (je mehr Antimon desto kleinere Einwage) der fein gepulverten Legierung (mit Magnet von Fe befreit) in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas von 150 *ccm* Inhalt in 30—80 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) in dem Wasserbad gelöst. Nach dem Auflösen, was normal nicht mehr als ½ Stunde in Anspruch nimmt (abhängig von der eingewogenen Menge), spült man das Uhrglas mit Wasser ab und dampft zur Trockne, bis in heißem Zustand keine Salpetersäuredämpfe mehr entweichen. (Ein Glasstab, mit Ammoniak benetzt, gibt keine weißen Dämpfe mehr.) Ein gutes Abdampfen wird durch freies Bewegen der ganz trocknen Krystalle von $Pb(NO_3)_2$ charakterisiert.

In dem abgekühlten Becherglas wird der trockene Rückstand mit Salpetersäure (D 1,2) aus einer kleinen Pipette so benetzt, daß die ganze Masse naß wird; darauf wird der Säureüberschuß zum zweitenmal verdampft und diese Operation zum drittenmal wiederholt. Der zuletzt trockene Rückstand wird mit 2—3 Tropfen Salpetersäure befeuchtet, mit 50—100 *ccm* heißen Wassers verdünnt und in dem Wasserbad bis zum vollen Lösen des Bleinitrats erhitzt.

Die ausgeschiedene blaßgelbe Metaantimonsäure ist verhältnismäßig schwer und läßt sich sehr leicht unter Dekantieren filtrieren und mit heißem Wasser auswaschen. Während des Filtrierens sorgt man dafür, daß der Niederschlag möglichst nicht auf das Filter gelangt.

Da die Bestimmung von Blei wie auch von Antimon im Glasfiltertiegel ausgeführt wird, so muß man dafür sorgen, daß die erhaltenen Filtrate möglichst rein und klar werden. Deswegen ist es ratsam, die Bleinitratlösung noch ein zweites Mal durch dasselbe Filter durchfließen zu lassen und den Antimonniederschlag möglichst nicht in das Filter gelangen zu lassen. Auf diese Weise ist das Filtrat zur Bestimmung des Bleis genügend rein.

Aus dem gründlich mit heißem Wasser gewaschenen, bei der Antimonbestimmung benutzten Filter spritzt man mit dem scharfen Strahl der Spritzflasche den Niederschlag ins Becherglas zurück und gießt, nach dem Absitzen desselben, die klare Flüssigkeit durch dasselbe Filter ohne den Niederschlag aufzurühren.

In das Becherglas mit Metaantimonsäure gibt man 48 *ccm* Salzsäure (D 1,19) und erhitzt auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Lösung, was sehr wenig Zeit in Anspruch nimmt, und bis sich eine reine, mehr oder weniger gelb gefärbte Flüssigkeit bildet. Es empfiehlt sich, die Lösung von Zeit zu Zeit umzuschwenken.

Ist die Lösung ganz klar, so legt man in dieselbe den aus dem Trichter herausgenommenen Filter samt den kleinen Resten des Antimonniederschlags, mischt gut mit einem Glasstab und stellt das Becherglas wieder auf einige Minuten in das Wasserbad ein, wobei der Rest von Metaantimonsäure in Lösung übergeht und das Filter selbst zerfasert wird. Dieses Erhitzen muß vorsichtig bei einer Temperatur von 90—95° vor sich gehen, weil ein zu hohes und zu lang dauerndes Erhitzen Dunkelgelbfärbung der Filtermasse hervorruft, was auf teilweise Zersetzung der organischen Substanz hindeutet und weiterhin das Schwarzwerden des Sb_2S_3-Niederschlags unter dem Einfluß des zugeführten Schwefelwasserstoffs hindert.

Nach ½ Stunde gibt man 50 *ccm* heißen Wassers hinzu; nachdem die Flüssigkeit gut durchgemischt ist, wird durch ein neues Filter in einen 600 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben filtriert und die Filtermasse gut mit 200 *ccm* heißen Wassers ausgewaschen. Auf solche Weise bekommt man eine Lösung des gesamten Antimons, die aus 250 *ccm* Wasser + 48 *ccm* Salzsäure (D 1,19) besteht, d. h. eine entsprechende Konzentration für eine gute Fällung des schwarzen krystallinischen Sb_2S_3-Niederschlags hat.

Den Kolben stellt man auf ein Asbestdrahtnetz und erhitzt die Lösung auf 95° C. Bei dieser Temperatur leitet man einen genügend schnellen Schwefelwasserstoffstrom (3—4 Gasblasen in der Sekunde) hindurch. Das Schwefelantimon fällt zuerst als blaßgelber, schnell rot und dunkelrot gefärbter Niederschlag, der sich rasch ballt und nach 10—15 Minuten ganz schwarz zu Boden sinkt. Jetzt gießt man heißes Wasser im Überschuß hinzu, ohne den Schwefelwasserstoffstrom zu unterbrechen.

Der schwarze Sb_2S_3-Niederschlag wird in einen getrockneten und tarierten Glasfiltertiegel filtriert, durch Dekantieren mit heißem Wasser gewaschen, dann mit Alkohol[1]) (15 *ccm*), mit Äther und endlich mit CS_2 gewaschen, dann wieder mit Äther und Alkohol von CS_2 befreit und bei 120° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

[1]) Es kommt zuweilen vor, daß der Arbeiter im Laboratorium vergißt, daß er in den mit der Saugpumpe verbundenen Kolben eine heiße Flüssigkeit, filtriert, die in Berührung mit Alkohol und noch mehr mit Äther Dämpfe

Bleibestimmung.

Zum Filtrat von dem Antimonniederschlag gibt man 5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84), mischt gut und stellt das Becherglas auf ein nicht zu stark erhitztes Sandbad oder auf das Asbestdrahtnetz zum Abdampfen der Lösung bis zum Entweichen der SO_3-Dämpfe. Ist dieser Zeitpunkt schon nahe, so muß das Abdampfen weiter mit Vorsicht ausgeführt werden, um das Verspritzen des $PbSO_4$-Niederschlags zu vermeiden.

Nachdem der zurückgebliebene Rückstand abgekühlt ist, verdünnt man vorsichtig mit kaltem Wasser, gibt ein halbes Volumen von 96%igem Alkohol hinzu, mischt gut und läßt die Mischung einige Stunden in Ruhe stehen. Der Niederschlag wird dann in einen Filtertiegel filtriert, mit einer Mischung von 4 *ccm* Schwefelsäure + 100 *ccm* Wasser + 100 *ccm* Alkohol und zuletzt mit reinem Alkohol sorgfältig gewaschen, bei 110° C zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Da also eine aus 5 *g* oder einer größeren Einwage der Legierung erhaltene große Menge $PbSO_4$ zu wägen ist, so ist es ratsam, die dicke Schicht $PbSO_4$ im Tiegel während des Trocknens mit einem zuvor ausgeglühten Platindraht umzurühren. Ist der Niederschlag gut ausgetrocknet, so bleiben an dem Draht keine Spuren von $PbSO_4$ haften, es ist aber jedenfalls besser, den Draht mit einem kleinen Pinsel zu reinigen.

Über die gravimetrische Bestimmung des Bleis als Bleichromat.

Von

L. Guzelj.

[Eingegangen am 28. Oktober 1935[1]).]

Die ersten Angaben über die gewichtsanalytische Bestimmung des Bleis in der Form von Bleichromat verdanken wir Remigius Fresenius[2]). W. Diehl[3]) hat diese Methode in etwas modifizierter Form empfohlen.

entwickelt, welche nicht nur die verdünnte Luft aus dem Gleichgewicht bringen, sondern auch einen Überdruck hervorrufen, was ein Herausschleudern des im Filtertiegel gewaschenen Niederschlags zur Folge hat und die mühsame Arbeit vernichtet. Um solche Verluste zu vermeiden, muß der Kolben nach dem Auswaschen mit heißem Wasser mit einem neuen Kolben vertauscht werden und dann muß nur in den kalten Kolben, nachdem die Saugpumpe zu arbeiten anfängt, das Auswaschen mit Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff bis zu Ende ausgeführt werden.

[1]) Die Abhandlung traf am 28. Oktober ein, während das Heft 3/4 des Bandes **103** mit der Arbeit von Karaoglanov und Michov erst Anfang November zur Ausgabe gelangte. Die Redaktion. — [2]) Anleitung zur quantitativen Analyse I, 6. Aufl., S. 316 (1875). — [3]) Chem. Industrie **9**, 494 (1888); vergl. diese Ztschrft. **81**, 284 (1930).

W. E. Garrigues[1]) benutzte das Chromatverfahren zur Bestimmung und Trennung des Bleis in Legierungen. Nach den Untersuchungen von J. C. Bull[2]) ist die Chromatmethode dem Sulfatverfahren gleichwertig. Obwohl diese älteren Angaben die Zuverlässigkeit des Chromatverfahrens beweisen, wird es merkwürdigerweise nur selten in der Fachliteratur erwähnt. In der neuesten Zeit beschäftigen sich mit dieser Methode Z. Karaoglanov und B. Sagortschev[3]). Nach ihren Untersuchungen hat dieses Verfahren manche Vorzüge gegenüber dem üblichen Sulfatverfahren. Die Chromatmethode ist einfacher, genauer und ihre Resultate sind nicht in solchem Maß von den Versuchsbedingungen abhängig wie beim Sulfatverfahren.

Besonders geeignet scheint die Chromatmethode zur Ausfällung des Bleis aus Lösungen von Bleisulfat in Ammoniumacetat zu sein. Dieser Fall liegt häufig bei Bleierzuntersuchungen vor. Aus solchen Lösungen kann man mit Schwefelsäure das Bleisulfat zwar wieder ausfällen, doch ist diese Methode ungenau[4]). F. P. Treadwell[5]) fällt deshalb aus solchen Lösungen das Blei mit Schwefelwasserstoff und verwandelt das Bleisulfid in Bleisulfat, welches dann ausgewogen wird. Diesem etwas umständlichen Verfahren ist die Chromatmethode weit überlegen, da sie die direkte und genaue Bleibestimmung in kurzer Zeit ermöglicht.

Zur Lösung des Bleisulfats werden neutrale, essigsaure, aber auch ammoniakalische Lösungen von Ammoniumacetat empfohlen. So z. B. empfiehlt F. P. Treadwell[6]) eine schwach ammoniakalische, J. Lindt[7]) dagegen eine deutlich essigsaure Lösung von Ammoniumacetat.

Über den Einfluß von Ammoniumacetat allein oder in Gemischen mit Essigsäure, auf die Chromatfällung des Bleis finden wir im Schrifttum nur wenige Angaben. Nach E. A. Goode und W. H. Summers[8]) ist Bleichromat in Lösungen, welche Ammoniumacetat oder Essigsäure, bezw. Gemische beider enthalten, merklich löslich, so daß sich Spuren von Blei der Bestimmung entziehen. Die Fällung des Bleis mit einem Fehler von höchstens 0,08 *mg* gelingt nur in Lösungen, deren Konzentration an Ammoniumacetat und Essigsäure 5% nicht übersteigen, und wenn die Lösung gleichzeitig mindestens 0,25% Kaliumchromat enthält. H. Huybrechts und Ch. Degard[9]) untersuchten die Löslichkeit des Bleichromats in Ammoniumacetat und in Essigsäure, sowie in Gemischen beider Stoffe.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **20**, 508 (1898); vergl. diese Ztschrft. **42**, 654 (1903). — [2]) Diese Ztschrft. **41**, 653 (1902). — [3]) Diese Ztschrft. **81**, 275 (1930). — [4]) L. Schneider, Österr. Ztschrft. Berg- u. Hüttenw. **46**, 431 (1898); vergl. diese Ztschrft. **42**, 644 (1903). — J. W. Marden, Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 310 (1916). — [5]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 8. Aufl., S. 146 (1919). — [6]) a. a. O. — [7]) Diese Ztschrft. **57**, 71 (1918). — [8]) Soc. Chem. Ind. Victoria (Proc.) **32**, 686 (1932); vergl. diese Ztschrft. **98**, 137 (1934). — [9]) Bull. soc. chim. Belg. **42**, 331 (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 126 (1935).

In 0,5 n-Ammonacetatlösung lösen sich bei 20° C 9,36 *mg/l*, in 0.5 n-Essigsäure aber 6,16 *mg/l*. In Gemischen von Ammonacetat und Essigsäure ist die Löslichkeit geringer. Enthalten aber die Lösungen außerdem Kalium- oder Ammoniumchromat, so ist das Bleichromat praktisch unlöslich.

Um die Einwirkung größerer Konzentrationen von Ammonacetat, bezw. von Essigsäure auf die Chromatfällung kennenzulernen, wurden die nachstehend beschriebenen Versuche durchgeführt. Wir untersuchten die Fällung des Bleis aus verdünnten, sowie aus konzentrierten Lösungen von Bleinitrat in Gegenwart von Salpetersäure, Essigsäure, Ammoniak, sowie einiger Salze. Besonders eingehend wurde die Fällung des Bleis aus Lösungen von Bleisulfat in Ammonacetat untersucht.

Versuchsteil.

Die ersten Versuchsreihen wurden mit einer etwa 0.033 n-Lösung von 2mal umkrystallisiertem Bleinitrat ausgeführt. In 30 *ccm* der Lösung wurde nach verschiedenen Methoden der Bleigehalt bestimmt. So ergaben zwei Versuche nach dem Sulfatverfahren von F. P. Treadwell[1]) 0,1498 und 0,1499 *g* Bleisulfat entsprechend im Mittel einem Bleigehalt von 0,1024 *g*. In zwei weiteren Versuchen wurden je 30 *ccm* im Porzellantiegel abgedampft; das Bleinitrat wurde durch Erhitzen im elektrischen Ofen zu Bleioxyd zersetzt. Es wurde 0.1103 und 0,1102 *g* Bleioxyd ausgewogen, entsprechend im Mittel einem Bleigehalt von 0,1024 *g*. Beide Methoden ergaben somit in guter Übereinstimmung den Bleigehalt von 30 *ccm* Lösung zu 0,1024 *g*.

Die Bestimmung des Bleis als Bleichromat wurde folgenderweise ausgeführt:

30 *ccm* der Bleinitratlösung wurden nach Zugabe von 100 *ccm* dest. Wasser zum Sieden erhitzt. Unter starkem Rühren wurde durch Zutropfen von 20 *ccm* einer 0,025 m-Lösung von $K_2Cr_2O_7$ gefällt. Die Fällung dauerte etwa 5 Minuten. Nunmehr wurde noch 2 Minuten zum Sieden erhitzt und, nachdem die Lösung über Nacht gestanden hatte, durch einen Filtertiegel filtriert. Der Niederschlag wurde mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat vollkommen farblos ablief. Der Niederschlag wurde zuerst $\frac{1}{2}$ Stunde bei 110° getrocknet und dann 10 Minuten im elektrischen Ofen zur dunklen Rotglut (etwa 600°) erhitzt.

Für die Trocknung des Bleichromats werden verschiedene Temperaturen angegeben. R. Fresenius[2]) schreibt für das Bleichromat eine Trocknungstemperatur von 100° vor. Er erwähnt jedoch, daß man den Niederschlag auch schwach glühen darf. Karaoglanov[3]) trocknet bei 140°. Fr. L. Hahn[4]) glüht den Niederschlag nach dem Trocknen im Luftbad-

[1]) a. a. O. — [2]) a. a. O. — [3]) a. a. O. — [4]) Leitfaden der quantitativen Analyse, S. 104 (1922).

tiegel. Um deshalb entscheiden zu können, welche Methode genauere Resultate gibt, haben wir in drei parallelen Versuchen den Niederschlag zuerst bei 140° getrocknet und dann im Simon-Müller-Ofen zur schwachen Rotglut erhitzt.

Tab. I gibt eine Übersicht der Resultate, verglichen mit dem theoretischen Wert (0,1597 *gr*).

Tabelle I.

Art der Trocknung	I		II		III	
	$PbCrO_4$ *g*	Differenz *g*	$PbCrO_4$ *g*	Differenz *g*	$PbCrO_4$ *g*	Differenz *g*
1 Stde. 140° .	0,1604	+ 0,0007	0,1603	+ 0,0006	0,1604	+ 0,0007
2 Stdn. „ . .	0,1604	+ 0,0007	0,1602	+ 0,0005	0,1604	+ 0,0007
10 Minuten auf schw. Rotglut	0,1596	— 0,0001	0,1596	— 0,0001	0,1596	— 0,0001

Wie aus der Tabelle ersichtlich, sind die Resultate der Trocknung bei 140° trotz erreichter Gewichtskonstanz etwas zu hoch. Durch die nachfolgende, 10 Minuten dauernde Erhitzung zur dunklen Rotglut fällt das Gewicht etwas, ändert sich aber bei fortgesetztem Glühen nicht weiter. Die Resultate sind untereinander gleich und weichen vom theoretischen Wert nur sehr wenig ab (Fehler - 0,06%). Dieses Trocknungsverfahren wurde für alle Bleibestimmungen angewendet.

A. Einfluß verschiedener Reagenzien auf die $PbCrO_4$-Fällung aus verdünnter $Pb(NO_3)_2$-Lösung.

1. Ammoniumacetat.

Um den Einfluß von Ammoniumacetat kennen zu lernen wurden die in Tabelle II angegebenen Versuche ausgeführt. Die Tafel zeigt, daß die

Tabelle II.

Nr.	Fällungslösung			Gefällt mit 0,025 m-$K_2Cr_2O_7$-Lösung	$PbCrO_4$		Differenz
	Pb-Lösung *ccm*	Ammonacetat *g*	Wasser *ccm*	*ccm*	gefunden *g*	berechnet *g*	*g*
1	30	—	100	20	0,1596	0,1597	— 0,0001
2	30	2,0	100	20	0,1598	0,1597	+ 0,0001
3	30	4,0	100	20	0,1598	0,1597	+ 0,0001
4	30	6,0	100	20	0,1598	0,1597	+ 0,0001
5	30	10,0	100	20	0,1595	0,1597	— 0,0002
6	30	30,0	100	20	0,1594	0,1597	— 0,0003
7	30	40,0	100	20	0,1595	0,1597	— 0,0002
8	30	60,0	100	20	0,1770	0,1597	+ 0,0173

Resultate von der Ammonacetatkonzentration praktisch unabhängig sind. Der Fehler bewegt sich in den Grenzen — 0,18% bis + 0,06%. Eine Ausnahme zeigte Versuch Nr. 8, bei welchem der Unterschied fast 11% betrug. Die Farbe des geglühten Niederschlags war hier dunkelgrün, fast schwarz, während die anderen Niederschläge eine hellgelbe Farbe besitzen. Ein Kontrollversuch ergab dasselbe Resultat. Interessant sind bei diesem Versuche die Erscheinungen bei der Fällung. Nach Zugabe der $K_2Cr_2O_7$-Lösung zu der siedenden Bleinitratlösung blieb diese vollkommen klar. Nach der Abkühlung setzte sich am Boden ein geringer orangefarbiger Niederschlag ab. Wurde dann mit dem Glasstab stark gerührt, so bildete sich allmählich ein hellgelber, pulveriger Niederschlag, der besonders fest an den geriebenen Stellen des Gefäßes haftete. Dieser hellgelbe Niederschlag enthält außer $PbCrO_4$ wahrscheinlich etwas Doppelsalz $PbCrO_4 . (NH_4)_2CrO_4$, welches von M. Gröger[1]) beschrieben worden ist. Die extrem hohe Ammonsalzkonzentration begünstigt die Bildung des Doppelsalzes. In dieser Verbindung haftet das Ammoniumchromat derart fest, daß es sich mit heißem Wasser nur unvollständig auswaschen läßt. Daher verbleibt nach dem Trocknen und Glühen ein dunkel gefärbtes Gemisch von $PbCrO_4 + Cr_2O_3$. Im allgemeinen wird das Bleichromat bei Gegenwart größerer Mengen von Ammonacetat dichter, bezw. krystallinischer. In heißer Lösung ist der Niederschlag orangefarben und wird nach dem Erkalten hellgelb. Bei einigen Versuchen konnten wir das Ausscheiden des Bleichromats in gelben glitzernden Blättchen beobachten.

2. Essigsäure.

Nach den Untersuchungen von E. A. Goode[2]) ist das Bleichromat in Lösungen, die Essigsäure enthalten, merklich löslich. Auch L. T. Fairhall und K. Akatsuka[3]) konnten beobachten, daß in Gegenwart von größeren Mengen Essigsäure Spuren von Blei mit Chromat scheinbar nicht gefällt werden. Genauere Untersuchungen ergaben jedoch, daß das Blei auch in Gegenwart von größeren Mengen Essigsäure quantitativ ausgefällt wird. Aus neutralen und aus schwach essigsauren Lösungen scheidet sich das Bleichromat amorph ab. Bei höheren Säurekonzentrationen aber scheidet es sich, wie mikroskopische Untersuchungen ergeben haben, krystallinisch ab und wird deshalb schwerer wahrgenommen.

Wir untersuchten den Einfluß von Essigsäure in 0,5 n- bis 7 n-Lösung. Die Resultate sind, wie aus Tabelle III (S. 112) folgt, etwas zu niedrig; der Fehler aber übersteigt nicht 0,4%. Bei höheren Konzentrationen wird auch hier der Niederschlag dichter, setzt sich daher schnell und scharf ab.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **109**, 226 (1920). [2]) a. a. O. [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 14 (1934).

Tabelle III.

Nr.	Fällungslösung			Gefällt mit 0,025 m-$K_2Cr_2O_7$-Lösung	$PbCrO_4$		Differenz
	Pb-Lösung	CH_3COOH 10 n-Lösung	Wasser		gefunden	berechnet	
	ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*g*	*g*	*g*
1	30	—	70	20	0,1596	0,1597	—0,0001
2	30	5	65	20	0,1593	0,1597	—0,0004
3	30	10	60	20	0,1592	0,1597	—0,0005
4	30	20	50	20	0,1592	0,1597	—0,0005
5	30	30	40	20	0,1593	0,1597	—0,0004
6	30	40	30	20	0,1592	0,1597	—0,0005
7	30	50	20	20	0,1593	0,1597	—0,0004
8	30	60	10	20	0,1591	0,1597	—0,0006
9	30	70	—	20	0,1592	0,1597	—0,0005

3. Salpetersäure.

Über die Fällung des Bleichromats in salpetersaurer Lösung berichten Z. Karaoglanov und B. Sagortschev[1]). Nach ihren Untersuchungen bedingt die Gegenwart der Salpetersäure teils negative, teils positive Fehler. Allerdings ist zu erwähnen, daß bei ihren Versuchen der Einfluß der Salpetersäure erst bei größeren Mengen bemerkbar wird. Kleinere Mengen der Säure werden in den angeführten Versuchen durch das in großem Überschuß zur Fällung angewandte Ammoniumchromat, welches wegen der Hydrolyse alkalisch reagiert, unwirksam gemacht. Der bei einigen Versuchen beobachtete positive Fehler ist wahrscheinlich auf Adsorptionserscheinungen zurückzuführen. Bei größeren Mengen von Salpetersäure macht sich der mit dem Säuregrad wachsende Einfluß der $H^{\cdot}$-Ionen bemerkbar. Die Löslichkeit des Bleichromats in 0,1 n-Salpetersäure beträgt nach Beck und Stegmüller[2]) 41,7 *mg/l*, in 0,5 n-Säure aber 193,3 *mg/l*. Die Gegenwart von CrO_4''-Ionen erniedrigt indessen nach dem Massenwirkungsgesetz die Löslichkeit des Bleichromats stark. Aus den Versuchen von Karaoglanov und Sagortschev errechnet sich die Löslichkeit in etwa 0,1 n-Salpetersäure zu 7,7 *mg/l*, in 0,5 n-Säure zu 12,4 *mg/l*, wenn die Konzentration des überschüssigen CrO_4''-Ions etwa 0,1 n beträgt.

Um den Einfluß der Salpetersäure in Gegenwart eines geringen Überschusses des Fällungsmittel festzustellen, wurden die in Tabelle IV wiedergegebene Versuchsreihe ausgeführt. Gefällt wurde mit $K_2Cr_2O_7$-Lösung, und zwar so, daß bei allen Versuchen nach der Fällung die Konzen-

[1]) a. a. O. — [2]) Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie, IV/1, Zweite Hälfte, S. 391 (1921).

tration des überschüssigen CrO_4''-Ions etwa 0,01 n war. Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß die Differenzen durchweg negativ sind. In 0,2 n-Salpetersäure beträgt der Fehler etwa 1%, in n-Säure aber schon etwa 10%.

Tabelle IV.

Nr.	Fällungslösung			Gefällt mit	$PbCrO_4$		
	Bleinitrat-Lösung	2 n-Salpetersäure	Wasser	0,025 m-$K_2Cr_2O_7$-Lösung	gefunden	berechnet	Differenz
	ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*	*g*	*g*	*g*
1	30	—	70	20	0,1596	0,1597	—0,0001
2	30	2,5	67,5	20	0,1593	0,1597	—0,0004
3	30	5	65	20	0,1589	0,1597	—0,0008
4	30	7,5	62,5	20	0,1587	0,1597	—0,0010
5	30	10	60	20	0,1582	0,1597	—0,0015
6	30	15	55	20	0,1576	0,1597	—0,0021
7	30	25	45	20	0,1561	0,1597	—0,0036
8	30	50	20	20	0,1443	0,1597	—0,0154

4. Ammoniak.

Zur quantitativen Ausfällung des Bleis als Bleichromat wird in der Literatur ein Ammoniakzusatz nach der Fällung empfohlen. Dieser Zusatz wird auch zur quantitativen Trennung des Bleis von Silber und Kupfer vorgeschrieben, da Silber- und Kupferchromat in Ammoniak leicht löslich sind.

Wir untersuchten die Fällung des Bleis aus sehr schwach ammoniakalischer Lösung, sowie die Fällung mit ammoniakalischer Kaliumchromatlösung. In beiden Fällen bleibt der Niederschlag teilweise peptisiert, so daß die Filtration sehr erschwert ist, und deshalb scheidet diese Methode für das praktische Arbeiten aus. Erfolgt hingegen der Ammoniakzusatz nach der Fällung, so setzt sich der Niederschlag auch manchmal nicht vollständig ab, läßt sich jedoch schnell und klar filtrieren und auswaschen. Bei den Versuchen der Tab. V (S. 114) wurde das Ammoniak teilweise sofort nach der Fällung zugesetzt, dann wurde noch 2 Min. gekocht, teilweise erfolgte die Zugabe aber erst nach dem Erkalten. Bei größerem Ammoniakzusatz erleidet das Bleichromat besonders beim Kochen eine auffallende Farbänderung. Der hellgelbe Niederschlag wird rötlich, manchmal zinnoberrot. Diese Farbänderung sowie das beobachtete geringere Gewicht des Niederschlages sind durch die Bildung von basischem Bleichromat zu erklären. Das Auftreten des dunkelroten $Pb_2(OH)_2CrO_4$-Niederschlags wird durch größere OH'-Ionen-Konzentration sowie durch die Hitze gefördert. Schon reines Wasser verändert in sehr geringem Maße

das neutrale Bleichromat, und nach den Untersuchungen von A. Cox[1] ist Bleichromat nur in Lösungen, die 0,00002 m an CrO_3 sind, beständig. Ist die Lösung in bezug auf CrO_4''-Ionen 0,01 n, so bewirkt schon ein Zusatz von 20 *ccm* n-NH_3-Lösung zur heißen Lösung einen beträchtlichen Minusfehler. Ist aber die Lösung in bezug auf CrO_4''-Ionen 0,04 n, so bleibt auch ein Zusatz von 20 *ccm* 2 n-NH_3 wirkungslos. Ebenso wie ein CrO_4''-Ionen-Überschuß, verhindert auch ein Zusatz von Ammoniumacetat das Auftreten des basischen Salzes.

Tabelle V.

Nr.	Fällungslösung: Blei-nitrat-Lösung *ccm*	Fällungslösung: Wasser *ccm*	Gefällt mit: 0,25 m-$K_2Cr_2O_7$-Lösung *ccm*	Gefällt mit: Wasser *ccm*	NH_3-Zusatz	$PbCrO_4$: gefunden *g*	$PbCrO_4$: berechnet *g*	Differenz *g*
1	30	70	2	18	10 *ccm* n-NH_3 kalt	0,1598	0,1597	+ 0,0001
2	30	70	2	18	20 „ „ „ heiß	0,1471	0,1597	— 0,0126
3	30	70	5	15	5 „ 2 n- „ „	0,1596	0,1597	— 0,0001
4	30	70	5	15	10 „ „ „ „	0,1595	0,1597	— 0,0002
5	30	70	5	15	20 „ „ „ „	0,1596	0,1597	— 0,0001
6	30	70	5	15	40 „ „ „ „	0,1592	0,1597	— 0,0005
7	30	70	2	18	40 „ „ „ „	0,1349	0,1597	— 0,0248
8	30	70	3	17	40 „ „ „ „	0,1591	0,1597	— 0,0006
9	30	70	5	15	20 „ konz. kalt	0,1349	0,1597	— 0,0248
10	30	70	5	15	20 „ „ „ + 20 „ 3 n-Ammonacetat-Lösung 40 *ccm* konz. kalt	0,1599	0,1597	+ 0,0002
11	30	70	5	15	+ 10 „ n-$(NH_4)_2CrO_4$-Lösung	0,1594	0,1597	— 0,0003

5. Salze.

Tab. VI (S. 115) zeigt den Einfluß von Kaliumchlorid und -bromid sowie von Ammoniumsulfat und -nitrat auf die Chromatfällung des Bleis. Um das Auftreten der schwer löslichen Bleiverbindungen zu verhindern wurde Ammoniumacetat hinzugefügt. Es wurde außerdem der Einfluß eines großen Überschusses vom Fällungsmittel bei Fällung der 3-fachen Bleimenge untersucht, um etwaige Fehler infolge des Mitreißens festzustellen. Tatsächlich konnten wir solche Fehler beobachten, wenn ein großer Überschuß von $K_2Cr_2O_7$-Lösung in einem Guß zugesetzt wird. (Versuch Nr. 8, 9). Wird hingegen das Fällungsmittel tropfenweise hinzugefügt, (Versuch 10) dann ist das Resultat günstiger. Kaliumchlorid, -bromid, Ammoniumsulfat sowie Ammoniumnitrat beeinflussen praktisch in dem Falle das Ergebnis nicht.

[1] Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie, IV 1, Zweite Hälfte, S. 388 (1921).

Tabelle VI.

Nr.	Fällungslösung: Blei-nitrat-Lösung ccm	Wasser ccm	Am. ac.-Lösung (20%ig) ccm	Weiterer Zusatz	Gefällt mit 0,25 m-$K_2Cr_2O_7$-Lösung ccm	Wasser ccm	$PbCrO_4$: gefunden g	berechnet g	Differenz g
1	30	80	20	5,0 g KCl	2	18	0,1593	0,1597	—0,0004
2	30	80	20	10 g KCl	2	18	0,1600	0,1597	+0,0003
3	30	80	20	5 g KBr	2	18	0,1597	0,1597	0,0000
4	30	80	20	10 g KBr	2	18	0,1593	0,1597	—0,0004
5	30	80	20	0,5 g $(NH_4)_2SO_4$	2	18	0,1591	0,1597	—0,0006
6	30	80	40	5 g $(NH_4)_2SO_4$	2	18	0,1594	0,1597	—0,0003
7	30	80	20	10 g NH_4NO_3	2	18	0,1597	0,1597	0,0000
8	30	80	20	10 g NH_4NO_3	20	—	0,1607	0,1597	+0,0010
9	90	20	20	—	50	—	0,4816	0,4791	+0,0025
10	90	20	20	—	50	—	0,4788	0,4791	—0,0003

B. Die Fällung des Bleis als Chromat aus konzentrierteren Bleinitratlösungen.

Bei den oben beschriebenen Versuchen wurde das Blei aus höchstens 0,01 n-Bleinitratlösungen gefällt. Infolge der großen Verdünnung sind hier durch Mitreißen fremder Stoffe bedingte Fehler nicht sehr wahrscheinlich. In konzentrierteren Lösungen jedoch können, wie aus den folgend angeführten Versuchen ersichtlich, zum Teil beträchtliche Fehler auftreten. Das Bleichromat fällt im ersten Augenblick sehr fein dispers aus, so daß bei größeren Bleikonzentrationen die Bedingungen für das Mitreißen fremder Stoffe günstig sind. Obwohl der Niederschlag nach der Filtration wiederholt mit heißem Wasser ausgewaschen wurde, hält er hartnäckig Fremdstoffe zurück. Besonders stark wird das CrO_4''-Ion adsorbiert. Nach den Untersuchungen von I. N. Mukherjee und H. L. Ray[1]) besitzt auch sorgfältigst gereinigtes Bleichromat gegen Wasser eine negative Ladung, die wahrscheinlich von den adsorbierten CrO_4''-Ionen herrührt.

Um die beim Abmessen konzentrierter Lösungen auftretenden Fehler zu umgehen, wurde bei dieser Versuchsreihe das Bleinitrat direkt eingewogen. Verwendet wurde ein durch zweimalige Krystallisation aus schwach salpetersaurer Lösung erhaltenes weißes feinkrystallinisches Salz, welches 6 Stunden bei 130° getrocknet worden war. Der Bleigehalt wurde durch Überführen in Bleisulfat, bezw. in Bleioxyd bestimmt. Es

[1]) Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. 1, 173 (1924); durch Chem. Zentrbl. 96, I, 2152 (1925).

gaben 1,4571 *g* und 2,0375 *g* des Salzes 1,3327 *g*, bezw. 1,8637 *g* $PbSO_4$ entsprechend 62,49 und 62,50% Pb. Nach Erhitzen von 1,6594 und 1,1934 *g* des Salzes verblieb ein Rückstand von 1,1170 *g*, bezw. 0,8035 *g* PbO, entsprechend 62,49 und 62,50% Pb. Der Bleigehalt des Salzes beträgt somit im Mittel 62,50% und ist etwas niedriger als der theoretische Wert (62.55). Gefällt wurde teils mit $K_2Cr_2O_7$-, teils mit $(NH_4)_2CrO_4$-Lösung tropfenweise und im sehr geringen Überschuß. Es wurde

Tabelle VII.

Nr.	Fällungslösung: Blei-nitrat-Lösung *g*	Fällungslösung: Wasser *ccm*	Fällungslösung: Weitere Zusätze	Gefällt mit	$PbCrO_4$: gefunden *g*	$PbCrO_4$: berechnet *g*	Differenz *g*
1	1,3368	80	20 *ccm* 20%ige Am. ac.-Lösung	9 *ccm* 0,25 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung + 16 *ccm* Wasser	1,3084	1,3033	+0,0051
2	0,6450	80	20 *ccm* 20%ige Am. ac.-Lösung	5 *ccm* $K_2Cr_2O_7$-Lösung + 20 *ccm* Wasser	0,6312	0,6288	+0,0024
3	0,6104	300	—	20 *ccm* 2%ige $(NH_4)_2CrO_4$-Lösung	0,5960	0,5951	+0,0009
4	1,2538	300	5 *ccm* n-Salpetersäure	34 *ccm* 2%ige $(NH_4)_2CrO_4$-Lösung	1,2239	1,2223	+0,0016
5	0,6295	300	10 *ccm* 10 n-Essigsäure	17 *ccm* 2%ige $(NH_4)_2CrO_4$-Lösung	0,6141	0,6137	+0,0004
6	1,0725	300	30 „ „ „	26 *ccm* 2%ige $(NH_4)_2CrO_4$-Lösung	1,0463	1,0456	+0,0007
7	1,2512	300	20 *ccm* 40%ige Am. ac.-Lösung	35 *ccm* 2%ige $(NH_4)_2CrO_4$-Lösung	1,2185	1,2198	0,0013
8	1,5996	300	10 *ccm* n-Salpetersäure	40 *ccm* 2%ige $(NH_4)_2CrO_4$-Lösung	1,5588	1,5594	0,0006

außerdem der Einfluß von Ammoniumacetat, Essigsäure und Salpetersäure auf die Fällung untersucht. Tabelle VII gibt eine Übersicht der Resultate. Dieselben fallen fast durchweg etwas zu hoch aus. Den größten Fehler (etwa +0,4%) zeigen die Versuche 1 und 2, bei welchen das Volumen der Bleilösung 100 *ccm* betrug. Obwohl bei allen Versuchen der Niederschlag mit derselben Menge heißen Wassers (etwa 250 *ccm*) ausgewaschen wurde, ist hier die Menge der okkludierten Stoffe größer als bei den übrigen Versuchen.

C. Die Fällung des Bleis als Chromat aus Lösungen von Bleisulfat in Ammoniumacetat.

Schließlich wurde die praktisch wichtige Fällung des Bleis als Chromat aus Lösungen von Bleisulfat in Ammonacetat untersucht. Wir stellten uns zu diesem Zweck durch Fällen einer etwa 0,3 n-Lösung von umkrystallisiertem Bleinitrat mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure reines

Bleisulfat dar. Der Niederschlag wurde wiederholt mit dest. Wasser dekantiert, dann auf der Nutsche abgesaugt, zuerst mit Wasser und dann noch 2mal mit Alkohol ausgewaschen. Nunmehr wurde er 6 Stunden bei 120° getrocknet. Das Präparat wurde auf Reinheit geprüft. Beobachtet wurde eine Gewichtsverminderung beim Erhitzen auf etwa 600°, wobei gleichzeitig rote Dämpfe von Stickoxyden auftraten. Diese Erscheinungen lassen sich durch die Abwesenheit geringer Mengen von Bleinitrat im Präparat erklären, welche bei der Fällung des Bleisulfats mitgerissen wurden. Um ein von Bleinitrat möglichst freies Bleisulfat zu erhalten, wurde das Präparat in einem Erlenmeyerkolben mit halbkonzentrierter Schwefelsäure übergossen und auf dem Sandbad so lange eingedampft, bis reichlich Schwefelsäuredämpfe auftraten. Nach dem Erkalten wurde mit dest. Waser verdünnt und das Bleisulfat erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen. Nach 2stündiger Trocknung bei 120° wurde der Niederschlag 1 Stunde in einem großen Porzellantiegel im elektrischen Ofen auf schwache Rotglut erhitzt. Das noch heiße Präparat wurde im Achatmörser gut zerrieben und sofort in einem gut schließenden Wägegläschen verwahrt. Die Reinheit des so hergestellten Bleisulfats wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure festgestellt. In zwei Versuchen konnte eine Gewichtszunahme um 0,04, bezw. um 0,02% festgestellt werden, wodurch die Anwesenheit nur sehr geringer Mengen von Bleioxyd erwiesen war.

Tabelle VIII.

Nr.	Fällungslösung			Gefällt mit		Fällungsdauer	$PbCrO_4$		Differenz	
	$PbSO_4$	Am. ac.	Wasser	0,25 m-$K_2Cr_2O_7$-Lösung	Wasser		gefunden	berechnet		
	g	*g*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	Min.	*g*	*g*	*g*	%
1	1,3201	13,2	100	10	15	5	1,4108	1,4074	+ 0,0034	+ 0,27
2	1,2448	12,4	100	10	15	1	1,3347	1,3271	+ 0,0076	+ 0,28
3	0,4374	4,4	100	4	21	5	0,4682	0,4663	+ 0,0019	+ 0,43
4	0,8798	8,8	100	7	18	5	0,9426	0,9380	+ 0,0046	+ 0,52
5	3,7253	32,0	100	26	24	5	3,9965	3,9716	0,0249	0,66
6	3,6950	30,4	500	26	24	5	3,9481	3,9393	+ 0,0088	+ 0,26
7	4,3275	33,2	600	30	20	5	4,6193	4,6137	+ 0,0056	+ 0,15
8	1,7244	17,0	300	14	11	5	1,8402	1,8384	0,0018	0,13
9	2,0607	18,4	350	18	7	5	2,2043	2,1970	+ 0,0073	+ 0,36

Das abgewogene Bleisulfat wurde in einem Becherglas mit 40%iger Ammonacetatlösung übergossen und unter sehr gelindem Erwärmen gelöst. Um rasches Lösen des Bleisulfats zu erzielen, wurde die zehnfache Menge an Ammonacetat zugesetzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die siedende Lösung mit einem kleinen Überschuß von Kaliumbichromat gefällt. Wie Tabelle VIII zeigt, sind die Resultate auch hier

etwas zu hoch. Wird in größerer Verdünnung gefällt, dann sind die Resultate etwas günstiger. Bei sehr großer Ammonacetatkonzentration wird teilweise Bleiammoniumchromat gefällt. So z. B. mußte bei Versuch Nr. 5 der Niederschlag mit etwa 2 *l* heißen Wassers ausgewaschen werden, bis das Filtrat farblos ablief. Im Filtrat konnte durch Natronlauge deutlich das Ammonium-Ion nachgewiesen werden. Die letzten Reste des Ammoniumchromats ließen sich nur sehr schwer auswaschen, so daß der Fehler größtenteils dadurch zu erklären wäre.

Tabelle IX.

Nr.	Fällungslösung				Gefällt mit NH_4CrO_4-Lösung (2%ig)	Fällungsdauer	$PbCrO_4$		Differenz	
	$PbSO_4$	Am. ac.	Wasser	10n-CH_3COOH			gefunden	berechnet		
	g	*g*	*ccm*	*ccm*	*ccm*	Min.	*g*	*g*	*g*	%
1	2,3941	20	600	—	65	30	2,5553	2,5524	+0,0029	+0,11
2	2,6581	24	600	—	70	60	2,8400	2,8339	+0,0061	+0,22
3	1,8818	16	300	—	50	20	2,0116	2,0063	+0,0053	+0,26
4	1,6983	16	300		45	10	1,8157	1,8106	+0,0051	+0,28
5	0,7331	8	300	—	20	5	0,7822	0,7816	+0,0006	+0,08
6	0,6644	8	150	—	20	10	0,7101	0,7083	+0,0018	+0,26
7	0,5024	4	300	—	15	1	0,5360	0,5356	+0,0004	+0,07
8	0,3908	4	300	—	15	2	0,4159	0,4166	−0,0007	−0,17
9	0,4507	4	300	—	15	3	0,4805	0,4805	0,0000	0
10	0,3855	4	400	—	15	5	0,4106	0,4109	−0,0003	−0,07
11	0,9778	12	340	5	30	5	1,0452	1,0425	+0,0027	+0,19
12	0,8693	12	340	10	25	5	0,9288	0,9268	+0,0020	+0,22
13	0,5306	8	300	10	15	5	0,5661	0,5657	+0,0004	+0,07
14	0,8128	10	300	10	25	5	0,8677	0,8669	+0,0008	+0,09
15	0,8380	10	300	10	25	5	0,8943	0,8934	+0,0009	+0,10

Bei der in Tabelle IX wiedergegebenen Versuchsreihe wurde mit verdünnter (2%iger) Ammoniumchromatlösung gefällt. Um den Einfluß der Verdünnung sowie der Fällungsdauer kennen zu lernen, wurden dieselben in weiten Grenzen variiert. Auch hier fielen die Resultate etwas zu hoch aus. Sie erwiesen sich als teilweise von der Verdünnung, hingegen fast gar nicht von der Fällungsdauer abhängig. Weiterhin beobachteten wir, daß beim Fällen von 1 *g* nicht übersteigenden Bleisulfatmengen der Fehler kleiner bleibt als 0,1%. Bei größeren Mengen wächst indessen der Fehler an, er übersteigt jedoch nicht 0,3%. Auch durch Zusatz von Essigsäure konnten günstigere Resultate nicht erzielt werden.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die gravimetrische Bestimmung des Bleis als Chromat in verdünnten Bleinitratlösungen gibt genaue Resultate auch bei Anwesenheit größerer Mengen von Ammoniumacetat oder von Essigsäure.

2. Die Fällung in Gegenwart von Salpetersäure gibt noch gute Resultate, wenn die Säurekonzentration 0,1 n nicht übersteigt.

3. Größere Mengen von Ammoniak dürfen nach der Fällung nicht zugesetzt werden, da sie durch Bildung basischer Bleichromate beträchtliche Fehler verursachen können. Diese Fehler können jedoch durch einen entsprechenden Überschuß von Ammoniumchromat oder -acetat verhindert werden.

4. Neben Ammoniumacetat wirken KCl, KBr, $(NH_4)_2SO_4$ und NH_4NO_3 auf die Fällung praktisch nicht ein.

5. Auch größere Bleimengen können hinreichend genau bestimmt werden, wenn man für entsprechende Verdünnung sorgt und das Fällungsmittel tropfenweise zusetzt. Dasselbe gilt für die Fällung von Blei aus Lösungen von Bleisulfat in Ammoniumacetat.

Chemisches Institut der König Alexander I. Universität in Ljubljana. Abteilung für analytische Chemie.

Über die potentiometrische Bestimmung der Cerosalze mit Ferrocyanid.

Von

P. Spacu.

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität zu Cluj, Rumänien.
(Vorsteher: Prof. Dr. G. Spacu.)

[Eingegangen am 21. Oktober 1935.]

Das Ferrocyankalium bildet in neutralen und sauren Lösungen mit einer großen Zahl von Metall-Ionen schwerlösliche Niederschläge, was es für die elektrometrische Titration derselben allein und nebeneinander a priori geeignet erscheinen läßt.

Unter diesen Metallen befindet sich auch das Cer, für welches W. D. Treadwell und D. Chervet[1]) schon im Jahr 1923 eine auf der Reaktion:

$$4\,Ce''' + 3\,[Fe(CN)_6]''' \longrightarrow [Fe(CN)_6]_3\,Ce_4$$

beruhende Methode angegeben haben.

Später arbeitete I. A. Atanasiu[2]) mit verdünnten Cerosalzlösungen bei 70° und beschrieb eine neue Methode, welche auf der Bildung eines Doppelferrocyanids von Cer und Kalium nach der Reaktion:

$$Ce''' + [Fe(CN)_6]K''' \longrightarrow [Fe(CN)_6]CeK$$

beruht.

[1]) Helv. Chimica Acta **6**, 550 (1923); vergl. diese Ztschrft. **65**, 144 (1924/25). — [2]) Journ. Chim. Phys. **23**, 501 (1926); vergl. diese Ztschrft. **81**, 231 (1930).

Die Bildung des Niederschlags obiger Zusammensetzung sollte nach Erich Müller[1]) von so vielen Einzelheiten abhängen, daß eine anwendbare Methode nicht vorzuliegen scheint.

Ich habe darum das Studium dieser potentiometrischen Methode wieder aufgenommen, arbeitete aber bei Zimmertemperatur und umgekehrt, ich titriere nämlich die Ferrocyanidlösung mit einer Cerosalzlösung.

Um die Variationen und die Anomalien, welche während der Titration wahrnehmbar und durch teilweise Lösung des Niederschlags sowie der Adsorptionserscheinungen in der Nähe des Äquivalenzpunktes verursacht sind, vermeiden zu können, habe ich die Titrationen wie auch Atanasiu in 30%iger alkoholischer Lösung ausgeführt, zu welchen ich aber noch 1,5—2 *g* KNO_3 zusetzte.

Dieser Zusatz von KNO_3 ist unbedingt nötig, da in einer nur 30%igen alkoholischen Lösung der Potentialsprung verschoben ist und nicht mehr genau dem Äquivalenzpunkt entspricht.

Als Cerosalz habe ich eine 0,03 m-$Ce(NO_3)_3$-Lösung und als Ferrocyanid eine 0,03 m-$K_4Fe(CN)_6$-Lösung benutzt; die letztere wurde nach I. M. Kolthoff und E. J. A. H. Verzijl[2]) durch einen Zusatz von 0,1% $K_3Fe(CN)_6$ stabilisiert und ihr Titer potentiometrisch mit Permanganat bestimmt. Die Permanganatlösung war auf zwei andere Ursubstanzen sehr genau eingestellt. Das Volumen der zu titrierenden Lösung wurde auf 60 *ccm* gehalten (10 *ccm* $K_4Fe(CN)_6$-Lösung + 50 *ccm* 35%iger Alkohol). Bei der Ausführung der potentiometrischen Titration verwendete ich einen Platindraht als Indikatorelektrode und die Kalomelnormalelektrode als Vergleichselektrode. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den schon früher von mir mitgeteilten Bestimmungsmethoden. Das Anfangspotential gegen die Kalomelnormalelektrode gemessen ist — 0,048 bis — 0,035 Volt.

Während der Titration unter den oben beschriebenen Bedingungen stellen sich die Potentiale auch beim Äquivalenzpunkt schnell ein; trotzdem ist es empfehlenswert, nach jedem Hinzufügen der Ceronitratlösung, noch einige Minuten zu warten, um die etwaigen Schwankungen der Potentiale zu vermeiden.

Da der Potentialsprung präzis und stark ausgeprägt ist, erscheint der Versuchsfehler genügend klein (0,2—0,4%).

Die Dauer der Titration überschreitet im allgemeinen 20 Minuten nicht.

---

[1]) Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 5. Aufl., S. 155 (1932). — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 380 (1924); vergl. diese Ztschrft. **97**, 38 (1935).

Tabelle I.

10 *ccm* 0,03 m-$K_4Fe(CN)_6$-Lösung + 50 *ccm* Alkohol (35 %ig) + 2,0 *g* KNO_3.

V *ccm* 0,03 m-$Ce(NO_3)_3$-Lösung	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 35,3		
2	28,9		
4	20,2		
6	3,6		
8	+ 9,5		
8,7	52,2	148	
8,8	67	338	
8,9	100,8	592	M
9,0	160	160	
9,1	176	98	
9,2	185,8		
9,5	199,8		
10,0	210		
11,0	218,4		
12,0	223,2		
13,0	228		
14,0	232,4		
15,0	236,2		

Maximum bei 8,937 *ccm* $Ce(NO_3)_3$-Lösung.

Berechnet bei 8,916 *ccm* $Ce(NO_3)_3$-Lösung.

Tabelle II.

10 *ccm* 0,03 m-$K_4Fe(CN)_6$-Lösung + 50 *ccm* Alkohol (35 %ig) + 2,0 *g* KNO_3.

V *ccm* 0,03 m-$Ce(NO_3)_3$-Lösung	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 38		
2	31,3		
4	23		
6	4,8		
8	+ 7,6		
8,7	50	140	
8,8	64	428	
8,9	106,8	592	M
9,0	166	156	
9,1	181,6	84	
9,2	190		

Maximum bei 8,927 *ccm* $Ce(NO_3)_3$-Lösung.

Berechnet bei 8,916 *ccm* $Ce(NO_3)_3$-Lösung.

Übersicht.

Versuche Nr.	Die zu titrierende Lösung	Millivolt		*ccm* 0,03 m-$Ce(NO_3)_3$-Lösung	Maximum berechnet
III	10 *ccm* 0,03 m-$K_4Fe(CN)_6$-Lösung + 50 *ccm* Alkohol (35 %ig) + 2,0 *g* KNO_3	+ 101	+ 162,4	8,939	8,916
IV	10 *ccm* 0,03 m-$K_4Fe(CN)_6$-Lösung + 50 *ccm* Alkohol (35 %ig) + 1,5 *g* KNO_3	+ 89	+ 165	8,942	8,916
V	10 *ccm* 0,03 m-$K_4Fe(CN)_6$-Lösung + 50 *ccm* Alkohol (35 %ig) + 2 *g* KNO_3	+ 106	+ 166	8,927	8,916

Bei gleichartig ausgeführten Versuchen sind in der obigen Übersicht nur diejenigen Millivolt angeführt, zwischen denen der Sprung beobachtet wurde, sowie die Anzahl der *ccm* $Ce(NO_3)_3$-Lösung, die zu ihrer Erreichung nötig waren. Das Umschlagpotential gegen die Kalomelnormalelektrode ist $E_U = 0{,}132$ Volt.

Die Versuche, die Cerosalzlösung mit Natriumferrocyanid oder umgekehrt zu titrieren, haben zu keinen Ergebnissen geführt, da der dabei ausfallende Niederschlag auch in 30%iger alkoholischer Lösung erheblich löslich ist.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. Fresenius. L. Fresenius. W. M. Hartmann.

Literatur. S. W. Souci, Gang der qualitativen Analyse anorganischer Stoffe in schematischer Darstellung. 16 Seiten und 1 Tafel. Verlagsbuchhandlung von Richard Schoetz, Berlin 1936. Preis karton. RM. 1.80.

Die schematische Darstellung will nicht an die Stelle der vorhandenen Lehrbücher der analytischen Chemie treten und kann sie auch nicht ersetzen, denn sie enthält keine genaueren Angaben hinsichtlich der Ausführung im einzelnen. Ihr Zweck ist es, einen klaren Überblick über das System der Trennung und des Nachweises der einzelnen Stoffe zu geben. Wenn die Lehrbücher und kleinen Anleitungen einen solchen Überblick nicht selbst geben, so stellt das Büchlein eine wertvolle Ergänzung dar.

Über den Nachweis der Kationen enthält das Schriftchen nur eine Übersichtstabelle, in der auch die Auflösung, bezw der Aufschluß unlöslicher Stoffe behandelt ist. Diese Tabelle bringt in übersichtlicher Weise den üblichen Analysengang. Wesentlich ausführlicher sind die Vorproben und der Nachweis der Anionen gestaltet. In beiden Fällen sind in Tabellen die einzelnen Operationen und Reagenzien nebst den bei der Ausführung der Probe auftretenden Erscheinungen, sowie die in der Regel daraus zu ziehenden Schlüsse angegeben.

Durch Zahlen ist dabei auf andere Zusammenstellungen hingewiesen, in denen die die einzelnen Reaktionen störenden Stoffe aufgeführt und die Maßnahmen mitgeteilt sind, durch die sich die Störungen beseitigen lassen.

Man kann zweifelhaft sein, ob diese Anordnung dem Zweck der klaren Übersichtlichkeit, den das Heftchen in erster Linie anstrebt, dienlich ist. Nach kurzem Gebrauch des Büchleins wird man sich aber leicht daran gewöhnen.

Hinsichtlich der Tabellen für Kationen und Anionen ist zu sagen, daß ihnen eine ganz bestimmte Ausführungsweise zu Grunde

gelegt ist. Ohne diese im einzelnen zu kennen, lassen sich Bemerkungen und etwaige Einwände nicht aussprechen. Die Vorprobentabellen sind jedoch so ausschließlich auf den Anionennachweis eingestellt, daß wichtige, auf die Kationen bezügliche Vorproben wie Flammenfärbung, Perlenreaktionen und Lötrohrversuche ganz fehlen.

Bei der Schilderung des Erhitzens der trockenen Substanz im Glührörchen sind nur zwei Erscheinungen aufgeführt: 1. Verkohlung und brenzliche Dämpfe, die nur unter der Bedingung auf Tartrat gedeutet werden dürfen, daß andere organische Säuren (oder sonstige organische Stoffe) nicht in den Kreis der Untersuchung einbezogen werden und 2. gelbrotes Sublimat und Phosphorwasserstoff, wodurch elementarer Phosphor nachgewiesen wird. Der Fall, daß man diesen als Untersuchungsobjekt hat, dürfte doch sehr selten sein, während andere Sublimate, so z. B. von Ammonsalzen, Quecksilberverbindungen, Schwefel usw. doch sehr viel häufiger beobachtet werden. Die Tabelle gibt über die Deutung dieser Erscheinungen keinen Aufschluß. Die übrigen, unter dem Namen Vorproben angegebenen Reaktionen sind größtenteils bereits Spezialreaktionen auf einzelne Anionen.

Trotz dieser kleinen Ausstellungen dürfte die systematische Darstellung in vielen Fällen eine wertvolle Ergänzung der analytischen Lehrbücher bieten. W. Fresenius.

A. Rüdisüle, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente. I. Nachtragsband, 1. Abteilung. 1136 Seiten. Verlag von Paul Haupt, Akademische Buchhandlung vorm. Max Drechsel, Bern 1936. Preis geb. RM. 66.—.

Seit dem Erscheinen der früheren Bände des Rüdisüleschen Handbuchs der analytischen Chemie sind schon viele Jahre verflossen. Der letzte Nachtrag ist im Jahr 1923 erschienen. Es ist daher durchaus zu begrüßen, daß der Verfasser sich entschlossen hat, zwei weitere Nachtragsbände herauszugeben, in denen die bis zum 1. Januar 1933 im Chemischen Zentralblatt referierte Literatur berücksichtigt ist. Der hier vorliegende Band behandelt die Elemente Arsen, Antimon, Zinn, Tellur, Selen, Gold, Platin, Vanadin, Wolfram, Germanium, Molybdän, Silber, Quecksilber, Kupfer, Cadmium, Wismut, Blei, Palladium, Rhodium, Iridium, Beryllium, Ruthenium, Osmium. Die Darstellung entspricht durchaus der aus den früheren Bänden gewohnten Art, die einzelnen Methoden sind rein referierend nacheinander angeführt, und zwar in fast allen Fällen so ausführlich, daß man ohne weiteres nach den Angaben arbeiten kann. Das Buch setzt also den Analytiker in den Stand, sich aus den zahlreichen, in der Literatur der letzten Jahrzehnte gemachten Vorschlägen die jeweils passenden Methoden auszusuchen.

W. Böttger, Die chemische Analyse. 34. Band. R. Berg, Das o-Oxychinolin „Oxin". 94 Seiten. 35. Band. L. W. Winkler, Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium. Neue Folge (2. Teil). 159 Seiten. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1936. Preis geb. RM. 10.20, bezw. 15.80.

In der Sammlung „Die chemische Analyse" sind zwei wichtige neue Hefte erschienen. Von der großen Bedeutung des o-(8)-Oxychinolins, genannt „Oxin", für die qualitative wie quantitative Metallanalyse legen zahlreiche, in dieser Zeitschrift erschienene Arbeiten und Berichte Zeugnis ab. Kein Analytiker, der die Oxinmethoden einmal gebraucht hat, wird sie in Zukunft missen wollen. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß R. Berg, der an ihrer Ausarbeitung maßgeblich beteiligt war, hier eine Zusammenstellung vorlegt, die neben den theoretischen Grundlagen alle wichtigen Arbeitsvorschriften, und zwar auch die colorimetrischen Mikromethoden enthält.

L. W. Winkler hat seinen an dieser Stelle bereits besprochenen ausgewählten Untersuchungsverfahren noch eine ganze Reihe weiterer Arbeitsvorschriften und Ergänzungen hinzugefügt. Es werden im physikalischen Teil zunächst Bestimmungsverfahren für Dichte, Schmelzpunkt, Siedepunkt und Löslichkeit besprochen. Im chemischen, zwei Drittel des Buches umfassenden Teil werden vor allem maßanalytische Verfahren für die Wasser- und Luftanalyse mitgeteilt. Vielleicht sind manche Angaben des Verfassers, wie die Behauptung, die titrimetrische Kaliumbestimmung nach dem Hydrotartratverfahren sei mindestens so genau, wie die Abscheidung als Kaliumplatinchlorid oder Kaliumperchlorat, etwas optimistisch, wenigstens konnten wir so gute Erfahrungen mit der Hydrotartratmethode nicht machen. Im ganzen werden aber die gegebenen Vorschriften vielfach wichtige Dienste leisten können. L. Fresenius.

Zur Trennung der Kationen der zweiten analytischen Gruppe (die Verfasser nennen als Glieder $Cu^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$) beschreiben G. L. Chaborski und E. Petrescu[1]) folgendes Verfahren:

Die Lösung der Chloride wird ammoniakalisch gemacht. Der Niederschlag enthält BiOCl, $HgNH_2Cl$, $Sb(OH)_3$ und $Sn(OH)_2$; im Filtrat bleiben Kupfer und Cadmium, die in bekannter Art nachgewiesen werden. Den Niederschlag behandelt man mit 25%iger NH_4Cl-Lösung. $Sn(OH)_2$ und BiOCl bleiben ungelöst. Im Filtrat sind $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$. Man leitet Schwefelwasserstoff in die Lösung und erwärmt die abfiltrierten Sulfide mit konz. Schwefelsäure. Das Quecksilber bleibt als weißes Quecksilbersulfosulfat zurück. Im quecksilberfreien Filtrat ist nur Antimon, das leicht nachweisbar ist. Den Zinn und Wismut enthaltenden Rückstand löst man in Salzsäure und weist die beiden Metalle in bekannter Weise nach. W. Fresenius.

Über den Nachweis von Wolfram, Molybdän, Titan und Vanadin im Rahmen des üblichen systematischen Gangs der qualitativen Analyse macht L. E. Porter[2]) Mitteilungen. Wolfram findet sich in dem durch Salzsäure erhaltenen Niederschlag. Man zieht das Bleichlorid mit heißem Wasser aus, übergießt mit Ammoniak und filtriert von dem etwaigen

[1]) Bul. Chim. pura apl. Soc. romanu Stiinte **35**, 33 (1932); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 641 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 138, 448 (1934).

schwarzen, das Quecksilber enthaltenden Niederschlag ab. Das ammoniakalische Filtrat neutralisiert man nahezu mit Salzsäure und erkennt und fällt das Silber durch Zusatz eines löslichen Jodids. Das Filtrat dampft man auf ein kleines Volumen ein, versetzt mit verdünnter Salzsäure, versetzt es mit 3 *ccm* Stannochloridlösung, kocht, setzt 3 *ccm* konz. Salzsäure zu und erhitzt wieder zum Sieden. Wenn Wolfram vorhanden ist, bildet sich Wolframblau. Es lassen sich so 10 *mg* Wolfram nachweisen, auch wenn daneben 400 *mg* anderer Metalle vorhanden sind.

Molybdän bleibt bei dem üblichen Trennungsgang beim Arsen. Um es sicher an dieser Stelle zu finden, muß die Fällung mit Schwefelwasserstoff in folgender Weise ausgeführt werden. Das Filtrat von dem durch Salzsäure erzeugten Niederschlag wird mit Ammoniak neutralisiert und mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Nun fügt man 2,5 *ccm* starke Salzsäure und 1 *g* Ammoniumjodid zu und verdünnt mit Wasser auf 100 *ccm*. Hierauf sättigt man in der Kälte in einer Druckflasche mit Schwefelwasserstoff. Man erhitzt die Lösung in lose verstopfter Flasche in einem Wasserbad auf 100°, läßt nach 4—5minutigem Sieden abkühlen und sättigt wieder mit Schwefelwasserstoff. Die Gegenwart von Phosphorsäure beeinträchtigt oder verhindert die Ausfällung des Molybdäns als Sulfid. Arsen hindert nur, wenn mehr als die doppelte Menge des Molybdäns vorliegt. Man trennt die Sulfide wie üblich mit Ammonsulfid, fällt im Filtrat mit Salzsäure, löst aus dem Niederschlag Zinn und Antimon mit starker Salzsäure und dann das Arsen und Molybdän mit Salpetersäure. Die letztere Lösung macht man ammoniakalisch und fällt unter gutem Umrühren das Arsen mit Magnesiamixtur. Zum Nachweis des Molybdäns säuert man das Filtrat mit verdünnter Salzsäure an, versetzt mit Kalium- oder Ammoniumrhodanid und gibt einige Tropfen Stannochlorid zu. Eine tiefrote Färbung zeigt die Anwesenheit von Molybdän an. Etwa anwesende kleine Mengen von Eisen stören nicht, da sie durch das Stannochlorid zur zweiwertigen Stufe reduziert werden. Auf diesem Weg lassen sich 20 *mg* Mo neben 600 *mg* anderer Metalle nachweisen. Bei Anwesenheit von 100 *mg* Arsen als AsO_4''' trat die Reaktion nur schwächer auf.

Titan und Vanadin[1]) finden sich beim üblichen Analysengang in dem Ammonsulfidniederschlag. Es empfiehlt sich, bei der Fällung durch einen Ammoniaksusatz die Bildung von löslichem Ammoniumsulfovanadat zu verhindern. Immerhin muß man das Filtrat mit Essigsäure ansäuern und einen etwa entstandenen dunklen Niederschlag mit der Hauptmenge der Ammonsulfidfällung vereinigen.

Der Niederschlag wird wie üblich mit verdünnter Salzsäure behandelt. Die von etwaigem CoS und NiS abfiltrierte Flüssigkeit wird auf die Hälfte eingedampft, mit 5 -6 n-Natronlauge im Überschuß und 10 *ccm* 3%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt, 5 Minuten zum Sieden erhitzt und filtriert. Der Niederschlag enthält Eisen, Mangan und Titan. Man löst ihn in Salzsäure und einigen Tropfen H_2O_2-Lösung, vertreibt das Wasser-

[1]) Vanadinsulfid fällt hier nur aus, wenn mindestens ein anderes, durch Ammonsulfid fällbares Metall vorhanden ist.

stoffperoxyd durch Kochen, neutralisiert nach dem Abkühlen mit Ammoniak, löst etwa ausgeschiedenes Hydroxyd in wenig Salpetersäure und versetzt mit Bariumcarbonat. Eisen und Titan gehen in den Niederschlag, Mangan kann im Filtrat in bekannter Weise nachgewiesen werden. Den Niederschlag löst man in Salzsäure, kocht das Kohlendioxyd weg, fällt Eisen und Titan mit Ammoniak und filtriert, um die Bariumsalze zu entfernen. Man löst die Hydroxyde in verdünnter Schwefelsäure, gibt etwas Wasserstoffperoxyd, Natriumhydrophosphat und einen Überschuß von Natronlauge zu. Im Niederschlag weist man das Eisen in bekannter Weise nach.

Eine Gelbfärbung des Filtrats deutet auf Titan. Man fügt (wenn nötig nach Abstumpfen eines erheblichen Säureüberschusses mit Natronlauge) etwas Natriumsulfit und noch etwas Phosphat zu und erwärmt. Bei Gegenwart von Titan entsteht ein weißer Niederschlag.

Die vom Eisen-, Mangan- und Titanniederschlag abfiltrierte Lösung kann enthalten Chromat, Vanadat, Aluminat und Zinkat. Man säuert sie mit Salpetersäure eben an, fügt auf je 50 *ccm* 3 *ccm* Salpetersäure zu und fällt das Chromat mit Bleiacetat als Bleichromat aus. Das Filtrat versetzt man mit 1—2 *g* Ammonacetat. Das Vanadin scheidet sich als $Pb_3(VO_4)_2$ aus. Man filtriert ab, entfernt lösliche Bleisalze durch Auswaschen, übergießt den Niederschlag mit einigen Tropfen Ammoniak und wäscht mit 5 *ccm* Wasser aus. In dieser Lösung entsteht beim Sättigen mit Schwefelwasserstoff eine rote Färbung durch $(NH_4)_3VS_4$. Aus dem Filtrat von Bleivanadat fällt man das Blei mit Schwefelwasserstoff und weist Aluminium und Zink wie üblich nach. W. Fresenius.

Über den Nachweis des Germaniums in der Zinkblende hat G. Piccardi[1]) Mitteilungen gemacht. Er hat die nach Destillation mit Salzsäure ausgefällten Sulfide getrennt und sowohl röntgenologisch, als auch spektroskopisch untersucht. Letztere Methode ist empfindlicher. Namentlich kommen die Linien 3261, 3124, 3039, 2754, 2709, 2691, 2651,5, 2651,1, 2529 und 2497 Å in Betracht. W. Fresenius.

Einen empfindlichen Nachweis von nichtmetallischen Verunreinigungen in Metallen (As, Sb, P, S, Se, Te) führt K. W. Fröhlich[2]) dadurch aus, daß er das zu untersuchende Metall als Kathode in einen Elektrolyten einhängt und das entweichende Wasserstoffgas über ein mit einer Indikatorlösung getränktes Papierröllchen leitet. Der nascierende Wasserstoff bildet mit den genannten Nichtmetallen Hydride, die an den auftretenden Färbungen erkannt werden können. Das Maß der Färbung erlaubt auch eine quantitative Bestimmung der genannten Elemente.

Der Verfasser benutzt als Elektrolysiergefäß ein U-Rohr, dessen einer Schenkel oben offen ist; in ihn taucht ein Platinblech als Anode. Der andere Schenkel wird durch einen einfach durchbohrten Stopfen geschlossen. In der Bohrung sitzt ein Glasrohr, durch welches der Zuleitungsdraht für die Kathode führt. Er ist unten zu einem Haken

[1]) Annali Chim. Appl. **25**, 179 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1409 (1935). — [2]) Angew. Chem. **48**, 624 (1935).

gebogen, an den das zu untersuchende Metall (als Blech) angehängt wird. Etwas über dem Flüssigkeitsspiegel im Kathodenschenkel mündet in diesen ein seitliches horizontales Gasableitungsrohr. Das durch dasselbe entweichende Gas passiert darin zunächst einen Glaswollbausch, der etwa mitgerissene Flüssigkeitströpfchen zurückhält, und streicht dann über das mit Reagensflüssigkeit getränkte Papier. Zum Tränken des Papiers kommt in erster Linie eine ammoniakalische Silberlösung in Betracht, die in allen Fällen braune bis schwarze Färbungen liefert. Für den Nachweis von P kommt nur ein alkalischer, für S und Sb ein saurer Elektrolyt in Frage. Arsen kann aus saurer oder alkalischer Lösung nachgewiesen werden. Die Hydride von Se und Te können aus sauren oder alkalischen Lösungen nur erhalten werden, wenn das betreffende Metall mehrere Prozent davon enthält.

Über die Verhältnisse, die zum Einzelnachweis von S, As, Sb und P geeignet sind, gibt nachstehende Tabelle Aufschluß.

Zusammenstellung der Einzelreaktionen zum Nachweis von Phosphor, Schwefel, Arsen, Antimon.

	Elektrolyt	Reagens	Reaktion	Nachweis für
1	5%ige Natronlauge + 5% KCN	Trockenes Silbernitrat	Gelb, übergehend in Braunschwarz	As
2	5%ige Natronlauge + 5% KCN	Ammoniakalische Silbernitratlösung	Braunschwarz	P oder As
3	5%ige Natronlauge + 5% KCN	Glasrohr an einer Stelle erhitzt, dahinter Kühlstelle, dahinter ammoniakalische Silbernitratlösung	a) Spiegel, löslich in NaClO-Lösung; b) Schwarz	a) As b) P
4	5%ige Schwefelsäure	Cadmiumacetat oder Natriumplumbit	Gelb Schwarz	S
5	5%ige Schwefelsäure	Bei Abwesenheit von P und S: ammoniakalische Silbernitratlösung	Schwarz	Sb
		Bei Anwesenheit von S oder viel P: Glasrohr lokal erhitzt, dahinter Kühlstelle	Spiegel unlöslich in NaClO-Lösung	Sb

W. Fresenius.

Alkalische Erden einschließlich Magnesium. Zum Nachweis der alkalischen Erden, einschließlich des Magnesiums gibt M. Stschigol[1]) folgenden, auf Kombination bekannter Reaktionen be-

[1]) Chem. pharm. Ind. (russ.) Nr. 5, 29 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, II, 254 (1935). Im Zentralblatt ist der Autor als Schtschigol aufgeführt.

ruhenden Trennungsgang an. Das Filtrat vom Ammoniumsulfidniederschlag wird mit Salzsäure angesäuert. Nach Abfiltrieren des Schwefels dampft man zur Trockne und verjagt die Ammonsalze. Den Rückstand löst man in 10 *ccm* Wasser und 1 *ccm* Salzsäure und fällt mit Ammoniak. Der abfiltrierte Niederschlag von $Mg(OH)_2$ wird in Ammonchloridlösung oder verdünnter Schwefelsäure gelöst. Dann macht man ammoniakalisch, fällt mit $(NH_4)_3PO_4$ und weist so Magnesium nach.

Das von dem $Mg(OH)_2$-Niederschlag getrennte Filtrat versetzt man mit NH_4Cl, kocht auf und fügt $K_4Fe(CN)_6$ zu. Den Niederschlag $[(NH_4)_2CaFe(CN)_6]$ behandelt man nach dem Auswaschen mit $ZnCl_2$-Lösung, filtriert und fällt das in Lösung befindliche Calcium mit $(NH_4)_2C_2O_4$. (Der Niederschlag ist in Essigsäure unlöslich.) Im Filtrat der Fällung mit Ferrocyankalium werden $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Sr^{\cdot\cdot}$ mit gesättigter Na_2CO_3-Lösung gefällt. Die Carbonate löst man in Essigsäure und fällt $Ba^{\cdot\cdot}$ mit $K_2Cr_2O_7$. Das ausgewaschene Bariumchromat löst man in Salzsäure und fällt das Barium mit Schwefelsäure. Die vom Bariumchromat abfiltrierte Flüssigkeit erwärmt man mit $(NH_4)_2SO_4$-Lösung. Ein Niederschlag zeigt Strontium an.

Zum Nachweis des Calciums empfiehlt S. A. Celsi[1]) eine Mischung von Kaliumferrocyanid und Tetrammincuprisulfat. Diese bewirkt, auch mit sehr kleinen Mengen von Calcium-Ion einen himmelblauen Niederschlag, dem wahrscheinlich folgende Formel zukommt:

$$Fe(CN)_6CaCu(NH_3)_4 \cdot nH_2O.$$

Zum Nachweis des Magnesiums hat S. Augusti[2]) die Bildung eines rötlichbraunen Niederschlags mit Alkalihypojodit empfohlen. Der Autor teilt jetzt mit[3]), daß sich das Verfahren auch zur Ausführung als Tüpfelreaktion eignet. Man dampft einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf einem Uhrglas auf dem Wasserbad zur Trockne und fügt einen Tropfen Reagenslösung zu. Die Empfindlichkeitsgrenze gibt Augusti zu 0,0000003 *g* $Mg^{\cdot\cdot}$ an. $NH_4^{\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$ und $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ stören.

W. Fresenius.

Alkalisulfide geben beim Zufügen von Nitroprussidnatrium zunächst eine intensiv weinrote Färbung und erst bei größerem Zusatz die bekannte violette Farbe. Nach D. Scagliarini und F. Monforte[4]) beruht das darauf, daß sich zwischen Nitritopentacyannatrium und Sulfonitroprussidnatrium entsprechend der Formel

$$Na_4[Fe(CN)_5NO_2] + Na_2S + H_2O \rightleftarrows Na_4[Fe(CN)_5NOS] + 2\,NaOH$$

ein Gleichgewichtszustand einstellt.

W. Fresenius.

Über neue Anwendungen des Quecksilbersulfatreagenses[5]) macht G. Denigès[6]) Mitteilungen. Während sich die früheren Anwendungen

[1]) An. Farm. Bioquim. **5**, 85 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3573 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **97**, 119 (1934). — [3]) Annali Chim. Appl. **24**, 534 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3450 (1935). — [4]) Atti de R. Accad. naz. Lincei Rend. [6] **20**, 41 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1422 (1935). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **51**, 707 (1912). — [6]) Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux **72**, 13 (1934).

desselben[1]) auf saure Lösungen beziehen, hat der Verfasser das Reagens jetzt bei ammoniakalischen Lösungen benutzt. Auf diese Weise lassen sich die Halogene, gewisse Sauerstoffverbindungen derselben sowie Cyansäure usw. nachweisen.

Versetzt man das Reagens (5 *g* rotes Quecksilberoxyd in einer noch warmen Mischung von 100 *ccm* Wasser und 20 *ccm* konz. Schwefelsäure gelöst) mit dem gleichen Volumen Ammoniak und setzt zu einem Tropfen der so erhaltenen trüben Flüssigkeit eine sehr geringe Menge (höchstens Zehntelmilligramme) eines Chlorids, Bromids, Jodids, Bromats, Jodats[2]), Perjodats zu und beobachtet ohne Auflegen eines Deckgläschens bei einer 130—150fachen Vergrößerung, so sieht man rasch Krystalle auftreten. Bei Chloriden und Bromiden bilden diese eine mehr oder weniger verfilzte Masse farnkrautförmiger Gebilde, an deren Rand sich kranz- oder sternförmige gefiederte Einzelkrystalle finden. Jodide und Perjodate bilden lange, aus kleinen Einzelkryställchen bestehende, zum Teil sternförmig gruppierte Nadeln und kleine rhombische Einzelkrystalle. Bromate zeigen aus Stäbchen zusammengesetzte Gebilde, Jodate sechsseitige längliche Platten. Cyansäure weist man am besten nach, indem man 1 Tropfen ihrer ammoniakalischen Lösung mit 1 Tropfen des ammoniakalischen Quecksilbersulfatreagenses überschichtet. Die sehr kleinen oktaedrischen Krystalle muß man bei mindestens 600facher Vergrößerung betrachten. Chlor- oder Bromdämpfe in der Luft geben in einem an einem Glasstab hängenden Reagenstropfen Krystalle, die aber nur mit starker Vergrößerung zu identifizieren sind.

W. Fresenius.

Chrom, Vanadin. Die Bestimmung des Chroms in Chromaten, Bichromaten und in Chromalaun wird von A. Ionesco-Matiu und S. Herscovici[3]) auf mercurimetrischem Weg ausgeführt.

Das als Chromat vorhandene Chrom wird in bekannter Weise mit Mercuronitrat gefällt; die Fällung wird durch Zentrifugieren isoliert und dann in Salpetersäure gelöst. Die entstandene Lösung wird mit Schwefelsäure versetzt, mit Permanganat angerötet, mit Nitroprussidnatriumlösung versetzt und dann mit eingestellter Natriumchloridlösung titriert, bis die entstandene milchige Trübung restlos verschwunden ist. Aus dem Verbrauch an Natriumchloridlösung, deren Wirkungswert durch jodometrisch nachgeprüftes Kaliumbichromat auf die gleiche Weise ermittelt worden ist, wird dann der Chromgehalt errechnet. Die Methode, die für die angewandten Chromatmengen gute Resultate gibt, ist jedoch rein empirisch, denn der Quecksilberchromatniederschlag enthielt zwar immer die gleiche Menge Quecksilber, aber mehr als in dem normalen Chromat (Hg_2CrO_4) enthalten ist. So entsprach 1 *ccm* 0,1 n-Natriumchloridlösung empirisch 0,004481 *g* K_2CrO_4 gegenüber dem theoretischen Wert von 0,004875 *g*. Nachfolgend die angeführten Beleganalysen.

---

[1]) Bull. soc. chim. de Paris [3] **13**, 537 (1895). Ann. de chim. et de phys [7] **18**, 382 (1899). — [2]) Bei Bromaten und Jodaten in Form eines feinen Pulvers. — [3]) Bull. soc. chim. de France [4] **53**, 1032 (1933).

K_2CrO_4 angewendet	$Hg_2(NO_3)_2$-Lösung, 5%ig	0,1 n-NaCl-Lösung	K_2CrO_4 gefunden	
mg	*ccm*	*ccm* *)	*mg*	%
6,47	5	1,44	6,45	99,6
12,95	5	2,90	12,95	100,0
21,58	12	4,84	21,69	100,4
43,06	12	9,66	43,29	100,2
64,74	12	14,50	64,97	100,3
86,32	12	19,32	86,57	100,2

*) 1 *ccm* = 0,004481 *g* K_2CrO_4.

Für die Bestimmung des Chroms in normalem Chromat K_2CrO_4 wurden 0,3—4 *ccm* einer 0,3 n-K_2CrO_4-Lösung in ein Zentrifugenglas gegeben und mit den angegebenen Mengen (5—12 *ccm*) Mercuronitratlösung versetzt (5 *g* Mercuronitrat + 15 Tropfen Salpetersäure auf 100 *ccm*), wodurch der bekannte braunrote Niederschlag entstand, der zentrifugiert wurde. Die klare und farblose Flüssigkeit wurde abgegossen, wobei ein schwaches, an der Oberfläche der Flüssigkeit bleibendes Häutchen als unwesentlich vernachlässigt wurde. Durch dreimaliges Zentrifugieren mit destilliertem Wasser wird der Niederschlag ausgewaschen und dann in dem Glas durch Zugabe von 1—4 *ccm* Salpetersäure kalt in Lösung gebracht. Die klare, gelbe Lösung wird in einen Erlenmeyerkolben übergespült, mit 8 *ccm* Schwefelsäure versetzt, abgekühlt und mit Wasser auf etwa 100 *ccm* verdünnt. Darauf rötet man leicht mit Permanganatlösung an und fällt Mercuri-Ion mit 15—20 Tropfen 10%iger Nitroprussidnatriumlösung, wobei eine milchige Trübung entsteht. Mittels einer Mikrobürette titriert man dann tropfenweise mit 0,1 n-Natriumchloridlösung, bis die Trübung verschwunden ist.

Die Bestimmung des Kaliumbichromats erfolgte mit einer 0,2 n-Lösung auf genau dieselbe Weise wie vorher. Der praktisch ermittelte Titer der Natriumchloridlösung war hier für 1 *ccm* 0,1 n-NaCl-Lösung 0,003395 *g* $K_2Cr_2O_7$ gegenüber dem theoretischen Wert 0,003719 *g*. Die angegebenen Beleganalysen mit 4,9—49 *mg* $K_2Cr_2O_7$ sind etwas besser als beim normalen Chromat.

Bei der Gehaltsbestimmung von Chromisalzen, im vorliegenden Fall Chromalaun, mußte das Chromi-Ion erst in Chromat übergeführt werden. 1—4 *ccm* einer 2%igen Chromalaunlösung wurden im Zentrifugenglas mit 1—4 *ccm* 20%iger Ammonnitritlösung versetzt, auf dem Wasserbad erhitzt und dann mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Durch weiteres Erhitzen auf dem Wasserbad wurde das Ammoniak vollständig verjagt; dann wurde zentrifugiert. Der Niederschlag wurde dann durch Zentrifugieren mit einer heißen 10%igen Ammonnitritlösung und zuletzt mit destilliertem Wasser ausgewaschen, hierauf mit 5—10 Tropfen Kaliumhydroxydlösung und 1—2 *ccm* 10%igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und weiter ¼ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Innerhalb dieser Zeit erfolgt glatte Lösung des Niederschlags und Zersetzung des überschüssigen Superoxyds. Nach

Zugabe eines Tropfens Phenolphthaleinlösung wurde das überschüssige Alkali mit Salpetersäure neutralisiert und dann die Chromatbestimmung wie vorher ausgeführt. Der praktisch ermittelte Titer war wie beim normalen Chromat für 1 *ccm* 0,001753 *g* Cr_2O_3, bezw. 0,011523 *g* $K_2SO_4.Cr_2(SO_4)_3.24\,H_2O$. Die Beleganalysen ergaben dieselben guten Werte wie vorher.

Das als Chromat vorliegende Chrom kann auch indirekt bestimmt werden, indem man das an der Fällung nicht beteiligte Quecksilber der gemessenen Mercuronitratlösung bestimmt. Zur Titerstellung versetzt man 1 *ccm* Mercuronitratlösung in einem Erlenmeyerkolben mit 5 *ccm* Schwefelsäure. Durch Erhitzen und Umschwenken bringt man das basische Quecksilbersulfat in Lösung, kühlt dann ab, versetzt mit 100 *ccm* Wasser, rötet mit Permanganat an, gibt 20 Tropfen Nitroprussidnatriumlösung zu und titriert mit Natriumchlorid wie angegeben. Bei den Chromatbestimmungen sammelt man nun die Zentrifugate und bestimmt das überschüssige Quecksilber auf die gleiche Weise. Aus der Differenz läßt sich das für die Chromatfällung benötigte Quecksilber und damit das Chromat leicht berechnen. Auf diese Weise wurden bei Verwendung von 22—86 *mg* K_2CrO_4 durchschnittlich 0,2 *mg* zu viel gefunden.

Als Fortsetzung einer früheren Veröffentlichung[1]) über die jodometrische Bestimmung von Chromaten gibt Fr. L. Hahn[2]) weiter bekannt, daß der Mehrverbrauch an Thiosulfat bei der jodometrischen Bestimmung von Chromaten in schwach sauren Lösungen durch die Bildung eines Chromi-Thiosulfatkomplexes verursacht wird, in dem das Thiosulfat nur sehr langsam mit freiem Jod reagiert. Der Luftsauerstoff kann die Ursache des Mehrverbrauchs nicht sein, denn dieser ist nur erheblich bei sofortiger und schneller Titration, er wird geringer bei langsamerem Titrieren und tritt überhaupt nicht auf, wenn man erst einige Zeit nach dem Ansäuern anfängt zu titrieren. Bereits vorhandenes Chromi-Chrom reagiert nicht mit Thiosulfat; nur im Entstehungszustand, also während der Reduktion des Chromates, bildet es den erwähnten Komplex mit Thiosulfat.

Die Annahme des Verfassers, daß das Thiosulfat des Komplexes die Ursache des Mehrverbrauches ist, wird bestätigt, wenn das freigewordene Jod mit einem anderen Reagens titriert wird. So werden z. B. mit Zinn II-chlorid normale Werte gefunden, auch kann das neben dem freien Jod vorhandene Thiosulfat mittels der Jod-Natriumazid-Reaktion von F. Feigl in der Titrationsflüssigkeit nachgewiesen werden. Bei normalen Titrationen tritt die Natriumazidreaktion nicht auf. Die Menge des Komplexes steigt auch mit zunehmendem Chromatgehalt und wird vermindert durch zunehmende Wasserstoff- und Jod-Ionen-Konzentration. Beim Vorliegen von schwach angesäuerten Lösungen werden übrigens auch normale Werte erhalten, wenn die mit Thiosulfat austitrierte Lösung tropfenweise mit Jodlösung bis zur bleibenden Bläuung versetzt und dafür ein entsprechender Abzug vom Thiosulfatverbrauch gemacht wird.

[1]) Diese Ztschrft. **98**, 225 (1934). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 614 (1935).

Die Bildung des Komplexes läßt sich in relativ konz. Lösungen (0,1 n) gut beobachten. Hier kommt Stärke als Indikator infolge der färbenden Wirkung des Chromi-Ions nicht in Frage. Man gelangt aber auch ohne Indikator zum Ziel, denn eine freies Jod enthaltende Lösung ist gelblichgrün und nimmt durch einen einzigen Tropfen zuletzt, wenn kein freies Jod mehr vorhanden ist, eine rein hellblaue Farbe an. Der Farbenumschlag ist noch besser zu erkennen, wenn die Titration umgekehrt ausgeführt wird.

Mittels der beiden nachfolgenden Versuche kann man sich die Bildung des Chromi-Thiosulfatkomplexes und somit das Nebeneinanderbestehen von Thiosulfat und freiem Jod leicht vor Augen führen.

Gibt man zu 10 *ccm* 0,1 n-Chromatlösung 8 *ccm* n-Jodidlösung und 2,5 *ccm* 2 n-Salzsäure, mischt und versetzt dann noch mit 10,2 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung (schwacher Überschuß) so bleibt die Flüssigkeit schwach aber deutlich jodgelb gefärbt. Mischt man in denselben Mengenverhältnissen die Thiosulfatlösung mit der Jodid- und der Chromatlösung und gibt dann erst die Salzsäure zu, so entsteht eine tiefe Bräunung von freiem Jod und die Lösung enthält große Mengen des Chromi-Thiosulfatkomplexes, der länger als 3 Minuten bestehen bleibt. Innerhalb dieser Zeit kann man in dieser Lösung mit Stärke freies Jod wie auch mittels der Azidreaktion freies Thiosulfat nachweisen. Nach dieser Zeit entfärbt sich die Lösung langsam, der Komplex zersetzt sich in der sauren Lösung unter Abscheidung von milchigem Schwefel und Bildung von Schwefeldioxyd, das dann wieder mit Jod reagiert[1]).

Fügt man zu 200 *ccm* Wasser 10 *ccm* 0,1 n-Chromatlösung, 10 *ccm* n-Jodidlösung, 10,2 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung und dann unter gutem Umrühren 50 *ccm* 2 n-Salzsäure, so nimmt die Lösung anfangs Bichromatfarbe an; nach einigen Sekunden erscheint die Jodstärkebläuung, die nach 6 Minuten noch deutlich ist und erst nach 12 Minuten vollständig verschwindet. Während dieser Zeit kann in der Lösung mittels der Natriumazidreaktion Thiosulfat nachgewiesen werden.

Um in einer Mischlösung von Kaliumbichromat und Kaliumpermanganat beide Körper zu bestimmen, ermitteln B. Lal Vaish und M. Prasad[2]) zuerst die Summe des aktiven Sauerstoffs durch Titration mit Ferrosulfat, dann scheiden sie, wie das bisher schon geschehen ist, in einem weiteren Teil der Lösung das Mangan ab und titrieren das zurückbleibende Bichromat.

Zur Entfernung des Permanganats wird die Lösung mit festem Natriumcarbonat deutlich alkalisch gemacht und dann mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, bis alles Mangan als Dioxyd gefällt ist und die überstehende Flüssigkeit rein gelb erscheint. Nach dem Filtrieren und Auswaschen des Niederschlags wird das Filtrat zur Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds gekocht, abgekühlt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Ferrosulfat (Kaliumferrocyanid als Indikator) titriert. Nach den Beleganalysen gelang die Trennung

[1]) Anscheinend erfolgt noch ein Zusatz von Stärke, was aber im Original nicht angegeben ist. W. M. H. — [2]) Analyst 58, 148 (1933).

vollkommen, auch wenn zu 25 *ccm* 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung bis zu 60 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung zugegeben wurden.

Um Chromat neben Bichromat zu bestimmen, ermitteln A. Seonzo und L. Marsengo[1]) den Gesamtgehalt an Chrom auf jodometrischem Wege. Ein weiterer Teil der Lösung wird zum Sieden erhitzt, mit der dem Gesamtchromatgehalt genau entsprechenden Menge 0,1 n-Bariumchloridlösung und dann mit 0,1 n-Natronlauge bis zur vollständigen Entfärbung versetzt. Im Zweifelsfalle und bei nicht zu geringem Verhältnis Bichromat: Chromat gibt man die doppelte Menge der für reines Bichromat erforderlichen Menge 0,1 n-Natronlauge zu, filtriert und titriert im Filtrat den Alkaliüberschuß mit 0,1 n-Salzsäure und Methylorange. Aus den Beleganalysen ist zu ersehen, daß die Resultate genau sind, wenn auch bei stark schwankendem Verhältnis $Cr_2O_7'':CrO_4''$ die theoretisch erforderliche Menge Bariumchlorid verwendet wird. Setzt man mehr Bariumchlorid zu, so reagiert dieses mit anwesendem Carbonat-Ion (CO_3''), setzt man zu wenig zu, so wird durch das in Lösung bleibende Chromat die Titration mit Salzsäure und Methylorange erschwert.

Eine gasometrische Bestimmungsmethode für Chromat von M. Couture[2]) besteht in Messung des Sauerstoffs, der aus Chromat nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd entwickelt wird.

Zur Verwendung gelangt eine Lösung von 15 *g* Natriumperborat und 15 *g* Dinatriumphosphat in 500 *ccm* Wasser, die unter Umrühren langsam mit 10%iger Schwefelsäure zu 1 *l* verdünnt wird. In eine Wagnersche Flasche[3]), an die die Gasbürette angeschlossen ist, gibt man zuerst 20 *ccm* der vorigen Lösung und dann 5 *ccm* einer Bichromatlösung von bekanntem Chromatgehalt, mischt langsam und schüttelt dann bis zum Aufhören der Gasentwicklung (3—5 Minuten). Nach einigen Minuten liest man die Menge des entwickelten Sauerstoffs ab. Darauf gibt man 5 *ccm* der zu untersuchenden Chromatlösung zu und verfährt genau wie vorher angegeben. Das Verfahren eignet sich für eine rasche Chrombestimmung in Erzen, Legierungen und technischen Chromverbindungen. Bei der Überführung des Chroms der Ausgangsmaterialien in Chromat kann an Stelle der Superoxydschmelze auch die Behandlung der vorhandenen Lösung mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd angewandt werden. Zur Vertreibung des überschüssigen Superoxydsauerstoffs dampft man die erhaltene Chromatlösung ein, nimmt mit Wasser auf, filtriert, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an und kocht kurze Zeit. Die abgekühlte Lösung bringt man dann in einen Meßkolben auf ein bestimmtes Volumen. Die nach dieser Methode erhaltenen Ergebnisse stimmen mit denen der jodometrischen Bestimmung gut überein. Ein Vorteil der Methode ist die Unabhängigkeit von der Eigenfärbung der zu untersuchenden Lösung. Geringe Mengen von Fe''' stören nicht.

[1]) Industria chimica **9**, 1163 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 934 (1935). [2]) Annali Chim. Appl. **22**, 680 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3601 (1933). [3]) Es ist wohl die Entwicklungsflasche des Stickstoffbestimmungsapparates gemeint [diese Ztschrft. **13**, 388, Tafel V (1874), bezw. **15**, 251, Anmerkung (1876)].

Bei der Bestimmung von Chrom neben Eisen, Aluminium und Phosphorsäure weisen J. Haslam und W. Murray[1]) darauf hin, daß die von K. K. Järvinen[2]) vorgeschlagene Oxydation des Chromi-Ions zu Chromat mit Natriumhypobromit selbst bei doppelter Ausführung nicht vollständig ist, wenn Eisen in irgendwie beträchtlicher Menge vorhanden ist, Tonerde und Phosphorsäure stören dagegen nicht. Das in dem Alkaliüberschuß unlösliche Ferrioxyd hält hartnäckig Chromioxyd zurück und entzieht es auf diese Weise der Oxydation. Dieser Übelstand wird vermieden, wenn man die in Lösung befindlichen und bleibenden Komponenten nach der Methode von J. J. Lichtin[3]) mit Perchlorsäure behandelt. Bei der Oxydation mit Perchlorsäure, die noch von H. H. Willard und R. C. Gibson[4]) vervollkommnet worden ist, wird die Perchlorsäure beim Konzentrieren und Erreichen einer bestimmten Temperatur teilweise zersetzt und der frei werdende Sauerstoff wirkt hier energisch oxydierend. Nach Angaben von Haslam und Murray wurde eine bekannte Menge Chromsäurelösung in einem Erlenmeyerkolben mit Schwefelsäure angesäuert und mit Schwefeldioxyd reduziert. Aus dieser Lösung vertrieb man das überschüssige Schwefeldioxyd durch Kochen, gab 5 *ccm* 60%iger Perchlorsäure zu, bedeckte mit einem abgesprengten Trichter und erhitzte auf dem Sandbad. Sobald die Lösung genügend konzentriert war, erfolgte in einem Akt die Oxydation zu orange gefärbtem Bichromat. Daraufhin wurde noch 5 Minuten länger erhitzt, dann abgekühlt, die Lösung mit etwa 100 *ccm* Wasser verdünnt und zur Entfernung des freien Chlors gekocht. Diese Lösung wurde kalt auf etwa 150 *ccm* verdünnt, mit überschüssiger 0,1 n-Ferroammonsulfatlösung versetzt und der Überschuß mit 0,1 n-Kaliumbichromatlösung und Diphenylamin als Indikator zurückgemessen. Diese Versuche wurden wiederholt unter Zusatz bekannter Mengen von Ferrisulfat, Aluminiumsulfat sowie Phosphorsäure; dabei wurden die nachfolgenden Werte erhalten.

Angewendet 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung *ccm*	Zusatz	Gefunden 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung *ccm*
19,97	0	19,96 19,94
19,97	0,036 *g* Al	19,97
19,97	0,035 *g* Fe	19,91
19,97	0,31 *g* P_2O_5	19,94
19,97	0,035 *g* Fe 0,036 *g* Al	19,95
19,97	0,035 *g* Fe 0,036 *g* Al 0,31 *g* P_2O_5	19,94

[1]) Analyst **59**, 609 (1934). — [2]) Diese Ztschrft. **75**, 1 (1928). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 126 (1930); vergl. diese Ztschrft. **84**, 448 (1931). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 88 (1931); vergl. diese Ztschrft. **92**, 283 (1933).

Wurde die wäßrige Bichromatlösung mit 2 *ccm* Salzsäure angesäuert anstatt mit ebensoviel verdünnter Schwefelsäure und mit Schwefeldioxyd reduziert, so entwichen beim Konzentrieren mit Perchlorsäure deutlich gelbe Dämpfe, die eine flüchtige Chromverbindung enthielten, deren Chromgehalt identifiziert wurde. Bei diesen Versuchen wurden auch nur 19,57, bezw. 18,93 *ccm* 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung wieder gefunden. Chloride können demnach nicht zugegen sein.

Wenn Mangan in nennenswerter Menge vorhanden ist, so bildet sich bei der Oxydation ein höheres Oxyd, das später bei der Titration des Bichromates stört. Von größeren Mengen von Mangan trennt man deshalb besser vor der Oxydation mit Perchlorsäure durch Fällung der Oxyde von Eisen, Aluminium und Chrom mit Ammoniak.

Ferrochrom läßt sich durch Perchlorsäure leicht in Lösung bringen und titrieren, Chromeisenstein schmelzt man im Porzellantiegel mit Bisulfat, die Schmelze bringt man mit Wasser und Säure in Lösung, die Lösung behandelt man mit Schwefelwasserstoff und filtriert. Das Filtrat kocht man, oxydiert mit Salpetersäure und fällt mit Ammoniak. Diesen Niederschlag löst man dann mit verdünnter Perchlorsäure wieder auf und verfährt wie vorher.

Bei der Bestimmung von Chrom oder Vanadin in legierten Stählen verwenden H. H. Willard und Philena Young[1]) bei der Endtitration mit Ferrosulfat als inneren Indikator oxydierte Diphenylamin-sulfonsäure. Eine Korrektur ist hier überflüssig, da der Indikator sowohl bei der Analyse wie auch bei der Titerstellung der Ferrosulfatlösung Verwendung findet.

Der Indikator gelangt als oxydiertes Diphenylaminnatriumsulfonat zur Verwendung. Zu seiner Darstellung löst man 3,2 *g* des käuflich erhältlichen Bariumsalzes in 1 *l* Wasser, versetzt mit Natriumsulfat in geringem Überschuß und entfernt das abgeschiedene Bariumsulfat. Von dieser Ausgangslösung kann man sich einen Vorrat an gebrauchsfertiger (oxydierter) Indikatorlösung bereiten, indem man in einem Litermeßkolben 100 *ccm* der Ausgangslösung mit 25 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt und mit Wasser auf 900 *ccm* verdünnt. Dann fügt man 25 *ccm* 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung langsam unter fortgesetztem Umschwenken zu und anschließend auf die gleiche Weise 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung, bis durch 1 Tropfen eine sichtbare Änderung der Lösungsfarbe von Blaugrün nach rein Dunkelgrün (im Kolbenhals bemerkbar) erfolgt. Verbrauch etwa 6,5 *ccm* Ferrosulfatlösung. Diese 0,01 m-Lösung muß vor Gebrauch jedesmal durchgeschüttelt werden, weil sich der Indikator mit der Zeit absetzt. Um dies zu vermeiden und außerdem von der genauen Zugabe der Ferrosulfatlösung unabhängig zu sein, wäscht man besser den abgesetzten Niederschlag, wie nachstehend, frei von Säure und Salzen und rührt ihn dann mit reinem Wasser auf, in dem er kolloidal gelöst bleibt. Darstellung: 100 *ccm* der Ausgangslösung versetzt man mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure, verdünnt auf etwa 300 *ccm*, fügt 25 *ccm* 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung langsam zu und darauf 8 *ccm* 0,1 n-Ferrosulfatlösung. Diese grüne Lösung läßt man so lange (3–4 Tage)

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 158 (1933).

stehen, bis 100 *ccm* der überstehenden Flüssigkeit, zu 100 *ccm* Wasser gegeben, die 2 *ccm* 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung und 5 *ccm* konz. Schwefelsäure enthalten, keine Farbe mehr hervorrufen. Dann hebert man die überstehende Flüssigkeit ab, ohne den Niederschlag aufzuwirbeln, gibt zu diesem nochmals 300 *ccm* Wasser und 15 *ccm* konz. Schwefelsäure, läßt absitzen und hebert wieder sorgfältig ab. Besser und schneller kommt man durch Zentrifugieren zum Ziel. Zu dem ausgewaschenen Niederschlag gibt man jetzt 100 *ccm* Wasser, in dem er sich kolloidal löst und bei Abwesenheit von Salzen nur noch unwesentlich wieder abscheidet, dann schüttelt man bisweilen um. 0,5 *ccm* dieser Indikatorsuspension erzeugt dann dieselbe Farbstärke wie 0,3 *ccm* der oxydierten Ausgangslösung, ist aber ungleich bequemer zu handhaben.

Um nun mit Hilfe des Indikators Vanadin oder Chrom + Vanadin in Wolframstählen zu bestimmen, wägt man in ein 400 *ccm*-Becherglas 1 *g* des Stahlmusters ein, gibt 25—30 *ccm* Wasser und 5 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu und erwärmt gelinde bis zur vollständigen Zersetzung, bis zum Aufhören der H_2-Entwicklung. Man reibt das an der Gefäßwand sitzende schwarze Wolframpulver lose, fügt dann zu der kochenden Lösung 5 *ccm* 48%ige Flußsäure, dann zur Oxydation langsam konz. Salpetersäure und schließlich noch 5 *ccm* davon im Überschuß. Hierauf kocht man 2 Minuten, wonach im allgemeinen eine klare grüne Lösung entsteht. Bei schwer zersetzbaren Stählen muß man etwas länger kochen.

I. Bestimmung des Vanadins. Es wird auf etwa 100 *ccm* verdünnt, 1 *g* Ammonpersulfat zugesetzt und 5 Minuten gekocht. Dann versetzt man mit 5 *ccm* 0,1 n-Ferrosulfatlösung, verdünnt auf 175—200 *ccm*, kühlt auf Zimmertemperatur ab und versetzt mit 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung, bis die Lösung nach 2 Minuten noch rot bleibt: dann ist sicher alles Vanadin oxydiert. Hierauf versetzt man a) mit 5 *ccm* 0,1 m-Natriumazidlösung, kocht zur Zerstörung des überschüssigen Azids 5 Minuten unter dem Abzug und kühlt ab, oder man gibt b) aus einer Bürette 0,05 m-$NaNO_2$-Lösung zu bis die Lösung grün wird, dann noch 5 *ccm* Nitritlösung im Überschuß, anschließend 2 *g* Harnstoff, schwenkt gut um und läßt 5 Minuten stehen. Dieses Verfahren bevorzugen die Verfasser.

Zu der so vorbereiteten Lösung gibt man 3 *ccm* Flußsäure und die erforderliche Menge des Indikators (0,3 *ccm* der oxydierten 0,01 m-Diphenylaminnatriumsulfonatlösung oder 0,5 *ccm* der kolloidalen Farbstofflösung) und titriert mit Ferrosulfatlösung wie bei deren Titerstellung. Hierzu nimmt man reines Kaliumbichromat, entsprechend 35—50 *ccm* 0,025 n-$FeSO_4$-Lösung, löst es in einem 400 *ccm*-Becherglas in Wasser, gibt 5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,5) und 5 *ccm* Phosphorsäure (D 1,37) zu, verdünnt auf 200 *ccm* und titriert nach Zugabe des Indikators mit der Ferrosulfatlösung. Bei Erreichung des Endpunktes schlägt die Farbe von Purpur nach Grün um.

II. Bestimmung von Vanadin + Chrom. Die wie bei I erzielte Stahllösung oxydiert man nach der Persulfat-Silbernitratmethode durch Verdünnen auf 300 *ccm*, Erhitzen auf mindestens 60° C, Zugeben von

10 *ccm* 0,25%iger $AgNO_3$-Lösung und 5 *g* Ammonpersulfat und 10 Minuten langes Kochen unter Zusatz von Siedesteinchen. Hierauf verfährt man wie bei I. a) oder b) (die Verfasser bevorzugen b) oder man gibt 5 *ccm* Salzsäure (1 : 3) zu und kocht energisch 10 Minuten lang. Die auf eine der drei Arten erhaltene Lösung wird auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit 3 *ccm* Flußsäure und dem Indikator versetzt und sofort mit 0,05 n-$FeSO_4$-Lösung titriert, wie bei der Stellung. Nach Zugabe des Indikators wird die Lösung bräunlichgelb. Diese Farbe schlägt bei Zugabe der $FeSO_4$-Lösung allmählich über Purpurrot in reines Purpur um und wird beim Endpunkt rein grün. Für die Stellung nimmt man Kaliumbichromat, entsprechend 35—50 *ccm* 0,05 n-$FeSO_4$-Lösung, macht die Zusätze wie bei I und titriert in einer Verdünnung von 300 *ccm* mit 0,05 n-$FeSO_4$-Lösung. Bei der Stellung ist keine Korrektur erforderlich, bei der Titration der Stahllösung müssen aber 0,30 *ccm* vom Ferrosulfatverbrauch abgezogen werden, wie dies sich aus praktischen Versuchen ergab.

Die Verfasser versuchten auch, das Chrom in Wolframstählen gesondert zu bestimmen durch Oxydation mit Persulfat, Zugabe eines Überschusses an Ferrosulfatlösung, der dann zurücktitriert wurde und anschließende Titration des Vanadyls mit Permanganat. In der Lösung von 1 *g* Stahl wurde das überschüssige Azid durch Kochen zerstört und dann bei Zimmertemperatur das überschüssige Ferrosulfat sofort mit Permanganat zurücktitriert. Obgleich die fluoridhaltige Lösung schwächer gefärbt war als bei wolframfreiem Stahl, war der Endpunkt schwierig festzustellen. Zu einer gleichen Stahllösung wurden vor der Zugabe von überschüssiger $FeSO_4$-Lösung 10 *g* Borsäure zugegeben, wodurch die Lösung stärker grün wurde als bei der vorigen fluoridhaltigen, aber der Endpunkt war auch nicht besser zu erkennen. Die Verfasser, die bei einem Stahl mit 4,36% Cr beim ersten Versuch 4,31 und beim zweiten 4,32% wiederfanden, ohne eine Korrektur für den Indikator anzubringen, kamen nach Ausführung von weiteren Versuchen mit geringen, nicht näher angegebenen Abänderungen der Arbeitsweise zu dem Schluß, daß die direkte Chrombestimmung in der Hand eines geübten Analytikers wohl gute, aber doch nicht so genaue Werte ergeben kann, wie bei der indirekten Methode wenn geeignete Korrekturen angebracht werden.

In wolframfreien legierten Stählen kann man Vanadin und Vanadin plus Chrom selbstverständlich auch mit Hilfe des oxydierten Diphenylaminnatriumsulfonats bestimmen. Als die hierzu am besten passende Arbeitsweise geben die Verfasser an:

III. Bestimmung des Vanadins. Zu 4—5 *g* des Stahlmusters gibt man in einem 600 *ccm*-Becherglas 30 — 40 *ccm* Wasser und aus einer Bürette für je 1 *g* Stahl 1,5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,83) und außerdem 3 *ccm* im Überschuß. Durch gelindes Erwärmen zersetzt man die Probe vollständig; dann dampft man zur Zerstörung von Carbiden weiter bis zu kräftiger Salzabscheidung ein. Hierauf erhitzt man mit 30 —40 *ccm* Wasser bis zur Wiederauflösung der Salzmasse und oxydiert die kochende Lösung vorsichtig ohne größeren Überschuß mit konz. Salpetersäure. Nach dem Wegkochen der Nitrosen kühlt man auf Zimmertemperatur ab, gibt 25 *ccm*

Phosphorsäure (D 1,37) zu, verdünnt auf 300 *ccm* und versetzt mit Permanganat, bis die Rötung nach 2 Minuten noch bestehen bleibt. Die Reduktion des überschüssigen Permanganats erfolgt dann wie unter I, a) oder b).

Zu der so erhaltenen Lösung gibt man 15 *g* krystallisiertes Natriumacetat, entsprechend der geringen Menge überschüssiger Salpetersäure und der 3 *ccm* konz. Schwefelsäure. War der Acetatzusatz zu groß, so kann sich ein bleibender Niederschlag abscheiden, den man mit einigen Tropfen Schwefelsäure wieder in Lösung bringt. Sobald das Acetat gelöst ist, gibt man die Indikatorlösung zu und titriert mit 0,025 n-$FeSO_4$-Lösung. Die Titerstellung derselben erfolgt wie bei I in einem Volumen von 300 *ccm*.

IV. Bestimmung von Vanadin plus Chrom. Je nach dem Chromgehalt wägt man in ein 600 *ccm*-Becherglas 2 *g* bis herab zu 0,25 *g* der Probe (bei rostsicheren Stählen) ein, gibt 15 *ccm* Wasser und 15 *ccm* Phosphorsäure (D 1,37) und aus einer Bürette dieselbe Menge konz. Schwefelsäure zu usw. wie unter III. Man oxydiert auch auf gleiche Weise mit konz. Salpetersäure, verdünnt auf 300 *ccm*, erhitzt zum Kochen und versetzt mit 10 *ccm* 0,25%iger $AgNO_3$-Lösung und (1,5 *g*) Ammonpersulfat, bis beim Kochen die Permanganatfarbe erscheint. Mehr als 2,5 *g* sind nicht erforderlich. Dann wird 10 Minuten gekocht und

a) entweder nach der Nitritmethode das Permanganat durch tropfenweisen Zusatz von 0,05 m-$NaNO_2$-Lösung zerstört, dann sofort 1 *g* Harnstoff zugesetzt und 5 Minuten gekocht, oder

b) das Permanganat nach der Azidmethode durch tropfenweisen Zusatz von 0,1 m-Natriumazidlösung zerstört und die überschüssige Stickstoffwasserstoffsäure durch 2 Minuten langes Kochen entfernt.

Die so vorbereitete Lösung wird auf Zimmertemperatur abgekühlt. Man versetzt für je 1 *ccm* überschüssige konz. Schwefelsäure mit 4,8 *g* krystallisiertem Natriumacetat. Sobald dieses gelöst ist, setzt man die Indikatorlösung zu und titriert mit 0,05 n-$FeSO_4$-Lösung, deren Titer wie unter II ermittelt wird.

Bei der Analyse von 0,25 *g* rostfreiem Stahl erhielten die Verfasser beim Kochen nach dem Zusatz von Natriumazid bisweilen eine rötlich gefärbte Lösung; wenn Natriumnitrit und Harnstoff verwendet wurden, so mußte die Lösung mindestens 5 Minuten vor der Weiterverarbeitung gekocht werden, anderenfalls nahm die Lösung bei der Titration nach anscheinender Erreichung des Endpunktes wieder eine tiefblaue Färbung an, die ein schnelles Austitrieren erschwerte. Bisweilen wurde diese Lösung beim Kochen auch tieforange, in beiden Fällen war aber der Farbenumschlag auf Grün beim Endpunkt scharf zu erkennen. Wurde in normal erhaltenen Lösungen das überschüssige Permanganat nach Zusatz von Salzsäure (1 : 1) zerstört, so fielen die Resultate um etwa 0,1% zu niedrig aus.

Bei der Bestimmung von Chrom plus Vanadin war der Zusatz von Phosphorsäure erforderlich, um eine zu starke Bildung von Mangandioxyd zu verhindern, das durch Natriumazid nur schwierig vollständig wieder in Lösung zu bringen ist; bei kleinen Mengen gelingt dies leicht.

Die Beleganalysen zeigen, daß die Arbeitsverfahren I bis IV bei richtiger Ausführung ausgezeichnete Werte ergeben.

Als Indikator für die Bestimmung von Chrom und Vanadin in wolframfreien Stählen empfehlen H. H. Willard und Philena Young[1]) ferner das Ferro-Phenantrolin, mit dem Chrom und Vanadin nacheinander in derselben Lösung visuell titriert werden können.

Das hohe Oxydationspotential dieses Indikators, der von G. H. Walden jun., L. P. Hammett und S. G. Edmonds[2]) in die Analyse eingeführt wurde, erlaubt eine Titration des Chroms in der Kälte bei hoher H-Ionen-Konzentration; schwächt man dann die Säure ab und erwärmt gelinde, dann wird der Indikator wieder reduziert und man kann weiter titrieren bis zur vollständigen Oxydation des Vanadins, d. h. bis zum Eintreten desselben Farbumschlages.

Eine 0,025 m-Lösung des Redoxindikators Ferro-Phenantrolin (Ferroin), der auf 3 Mol. o-Phenantrolin ($C_{12}H_8N_2 . H_2O$) ein Molekül FeO enthält, kann man sich durch Auflösen der berechneten Menge o-Phenantrolin in einer wäßrigen 0,025 m-Lösung von Ferrosulfat bereiten. Zu der Titration genügen gewöhnlich 2—3 Tropfen dieses Indikators, der rot ist, bei der Oxydation aber ein sehr helles Blau annimmt.

Als Lösungs- und Oxydationsmittel verwenden die Verfasser Perchlorsäure nach H. H. Willard und R. C. Gibson[3]). Nach erfolgter Oxydation wurde die Lösung rasch gekühlt, um eine teilweise Reduktion des Chromates in der heißen konzentrierten Lösung durch die Persäureeigenschaften von $HClO_4$ zu verhindern, dann etwas verdünnt und das freie Chlor verkocht. Die Titration des Vanadins wurde bei ziemlich genau 50° C ausgeführt, bei höherer Temperatur wird der Indikator zu sehr angegriffen, während die Reaktion bei viel niederer Temperatur zu langsam verläuft. Als Endpunkt der zweiten (Vanadin-)Titration wurde der Farbumschlag nach hell Bläulichgrün angesehen, wenn die Lösung innerhalb 1 Minute keine Rotfärbung mehr annahm. Beim Vorliegen von wenig Vanadin neben viel Chrom und beim Verarbeiten einer entsprechend größeren Einwage ist der Endpunkt bei der Vanadintitration nach dem in ½ Stunde ausführbaren Ferroinverfahren infolge der Eigenfarbe des Chrom III-salzes nicht besonders deutlich.

Bestimmung von Chrom und Vanadin nebeneinander: Man wägt 2 *g* der Probe, von rostfreien Stählen 0,25 *g*, in ein 500 *ccm*-Becherglas hoher Form mit Ausgußlippe, fügt je nach der Korngröße des Materials 20—25 *ccm* 70%ige Perchlorsäure zu und wärmt sehr langsam an, damit die eintretende Reaktion nicht zu heftig wird. Nach erfolgter Auflösung kocht man 15 Minuten, bei hohem Chromgehalt 20 Minuten, dann wird das Gefäß einen Augenblick an der Luft und hierauf unter fließendem Wasser gekühlt. Man spült das Uhrglas ab, setzt 25 *ccm* Wasser zu, kocht zur Vertreibung des freien Chlors 3 Minuten, verdünnt auf 250—300 *ccm* und kühlt wieder rasch ab. Enthält der Stahl mehr als

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 48 (1934). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **101**, 368 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 88 (1931); vergl. diese Ztschrft. **92**, 283 (1933).

einige Hunderstel Prozent Vanadin, so daß also der zweite (Vanadin-) Endpunkt deutlich wahrgenommen werden kann, so gibt man 15 *ccm* Phosphorsäure (D 1,37) zur Lösung und (bei Zimmertemperatur) einen gemessenen Überschuß von 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung und 2—3 Tropfen Indikatorlösung. Ein großer Teil des Indikators fällt aus, es bleibt aber noch genügend in Lösung, so daß man den ersten Endpunkt scharf erkennen kann, beim späteren Erwärmen der Titrationsflüssigkeit geht der ausgeschiedene Teil des Indikators wieder in Lösung. Unmittelbar nach Zugabe des Indikators titriert man mit 0,05 n-$KMnO_4$-Lösung, bis die Farbe der Lösung von Rot nach Hellgrün umschlägt und innerhalb einer Minute nicht mehr nach Rot zurückgeht. Man hat jetzt die Ferrosulfatmenge, die dem Chrom entspricht. Um das Vanadin noch zu titrieren, setzt man die freie Perchlorsäure mit krystallisiertem Natriumacetat um, von dem 1,6 *g* für 1 *ccm* 70%ige Perchlorsäure erforderlich sind. Das Natriumacetat setzt man zweckmäßig während des Anwärmens in kleinen Portionen zu; durch einen zu großen Überschuß wird unlösliches Ferriphosphat ausgefällt. Die Lösung wird jetzt unter Umrühren mit einem Thermometer auf 50° C erwärmt, zweckmäßig mit noch 1 Tropfen des Indikators versetzt und das Vanadin sofort mit 0,05 n-$KMnO_4$-Lösung titriert. Das Permanganat muß man langsam zugeben, da man ja keine größere Menge verbraucht und außerdem die Oxydation des Vanadyls nicht augenblicklich vor sich geht. Der Farbenumschlag beim Endpunkt ist derselbe wie bei der Titration des Chroms. Zur Ermittlung des Titers der Ferrosulfatlösung gibt man eine 35—50 *ccm* Permanganatlösung entsprechende Menge in 250 *ccm* Wasser, das 10 bis 15 *ccm* 70%ige Perchlorsäure enthält, fügt 2 Tropfen Indikatorlösung zu und titriert sofort mit Permanganat. Die Ferrosulfatlösung enthält 20 *ccm* Schwefelsäure (D 1,5) im Liter.

Nachfolgend einige Beleganalysen:

	Vorhanden %	Gefunden %
Cr	0,977	0,971—0,973
V	0,235	0,234—0,239
Cr	1,02	1,022—1,025
V	0,20	0,201—0,208
Cr	0,918	0,917—0,925*)
V	0,134	0,137—0,142*)
Cr	0,911	0,916—0,918**)
V	0,012	
Cr	13,93	13,84—13,94
V	0,034	

*) Cr + V bestimmt nach Persulfatoxydation durch Titration mit Ferrosulfat und Diphenylbenzidin als Indikator, Vanadin bestimmt nach der Permanganat-Azidmethode.

**) In diesen Zahlen ist das Vanadin mitenthalten, entsprechend 0,004% Cr.

Die Verfasser haben auch neben der die kürzeste Zeit beanspruchenden Perchlorsäuremethode noch weitere Versuche unternommen, um den Indikator Ferroin zur Titration von Lösungen zu verwenden, die nach der Permanganatazid- und der Persulfatmethode vorbereitet waren, deren Ausführungsform im vorigen Bericht beschrieben ist. Bei der Permanganat-

azidmethode verlief die Titration des Chroms mit Permanganat und Ferroin sehr langsam, nachdem das überschüssige Ferrosulfat oxydiert war, nach Zusatz von Natriumacetat konnte dagegen die Titration des Vanadins bei 50° C zufriedenstellend leicht ausgeführt werden. Wurde das Natriumacetat schon vor dem Ferrosulfat zugegeben, so konnte die Chrombestimmung in normaler Weise mit derselben Genauigkeit, wie in der obigen Zahlentafel angegeben, ausgeführt werden. Dasselbe gilt für Versuche, bei denen nach der Persulfat-Silbernitratmethode oxydiert worden war. Wurde dagegen nach der Oxydation mit Persulfat die Salzsäure durch Natriumazid ersetzt, so wurden durchweg für das Chrom zu hohe Werte gefunden. Die Ursache dieser Mehrbefunde ist noch unbekannt, vielleicht wirkt hier das Silber katalytisch oder oxydierend in der schwach sauren Lösung. In einem Ferrochrom mit 67,9% Cr wurden nach der Permanganat-Azidmethode in stark saurer Lösung 67,83% Cr gefunden, aber 0,4 –0,5% weniger, wenn in schwach saurer Lösung titriert wurde. Dieser große Unterschied, der 0,2 *mg* Cr entspricht, wirkt sich nur infolge der geringen Einwage und dem hohen Chromgehalt derart aus, bei niedrigprozentigen Stählen könnte er vernachlässigt werden.

Ausführungsform der Chrom- und Vanadinbestimmung in wolframfreien Stählen nach der Permanganat-Azidmethode mit Ferroin als Indikator. Die Auflösung der Probe geschieht wie im vorhergehenden Bericht unter IV. angegeben bis zum Kochen in einem Volumen von 300 *ccm* nach erfolgter Oxydation mit Salpetersäure. Zu dieser Lösung gibt man einige Siedesteinchen, erhitzt zum Kochen, versetzt mit Permanganat, bis zur bleibenden tiefen Rotfärbung und kocht weiter noch 2 Minuten. Dann setzt man tropfenweise zu der dauernd kochenden Lösung unter dem Abzug 0,1 m-Natriumazidlösung zu. Zuerst wird das Permanganat zerstört, dann geht bei dauerndem Rühren das Mangandioxyd in Lösung. Wenn die Lösung klar geworden ist, gibt man noch 2—3 Tropfen Natriumazidlösung zu, kocht weitere 5 Minuten zur Vertreibung der Stickstoffwasserstoffsäure und kühlt jetzt unter fließendem Wasser ab. Von hier ab kann man entweder zur Bestimmung von Chrom und Vanadin in derselben Lösung

a) mit 10 *ccm* Schwefelsäure (D 1,5) versetzen, auf mindestens + 5° C abkühlen und nach Zugabe einer gemessenen Menge 0,1 n-$FeSO_4$-lösung (im Überschuß) und 2 Tropfen Ferroinlösung sofort mit 0,05 n-$KMnO_4$-Lösung titrieren. Der Umschlag ist scharf, die rote Farbe kommt aber nach Erreichung des Endpunktes in kurzer Zeit wieder. Hierauf fügt man langsam unter Umrühren 10 *ccm* konz. Ammoniak und 20 *g* krystallisiertes Natriumacetat zu. Gibt man mehr Acetat zu, so fällt Ferriphosphat aus. Anschließend erhitzt man unter Umrühren mit einem Thermometer auf 50° C und titriert das Vanadyl unter den beim Perchlorsäureaufschluß angegebenen Vorsichtsmaßregeln, oder man kann

b) kalt mit 35 *ccm* Schwefelsäure (D 1,5) versetzen und nach Zugabe von gemessener überschüssiger 0,1 n-$FeSO_4$-Lösung wie unter a) verfahren. Der erste Endpunkt ist scharf, die rote Farbe tritt aber infolge Reduktion des Indikators durch das Vanadyl schnell wieder auf. Nach Zusatz von

25 *ccm* konz. Ammoniak (unter Umrühren) und etwa 30 *g* krystallisiertem Natriumacetat titriert man das Vanadyl wie unter a).

Wenn nur Chrom zu bestimmen ist, so kühlt man wie bei a) die mit Schwefelsäure versetzte Lösung unter fließendem Wasser ab, versetzt mit Natriumacetat, Ferrosulfat und dem Indikator und titriert bei Zimmertemperatur mit 0,05 n-Permanganatlösung. Wenn (infolge Anwesenheit von Vanadin) kein scharfer Endpunkt erreicht wird, so erhitzt man nach Titration des Ferrosulfats auf 50° C und titriert zu Ende wie bei a). Bei Erreichung eines scharfen Endpunktes in der Kälte erhöht man die Temperatur anschließend auf 50° C. Kehrt die rote Farbe nicht wieder, so ist Vanadin abwesend und die Titration abgeschlossen. Im anderen Fall titriert man auch das Vanadin bei 50° C und in Kontrollanalysen schwächt man vor der Titration die Säure nicht ab.

Bei der Chrom- und Vanadinbestimmung in wolframhaltigen Stählen ist das Ferroin als Indikator bis jetzt noch nicht mit Erfolg anwendbar, gut eignet sich aber das oxydierte Diphenylaminnatriumsulfonat (siehe oben S. 135).

Nach P. I. Chitarow[1]) ist das einfach und bequem zu handhabende bimetallische Elektrodensystem Platin-Wolfram empfindlich genug zur potentiometrischen Bestimmung von Chrom in Stählen. Die zu untersuchenden Stähle werden mit Schwefelsäure in Lösung gebracht; bei wolframhaltigen Stählen nimmt man ein Gemisch von Schwefelsäure und Phosphorsäure. Das Chrom wird nach der Persulfat-Silbernitratmethode zu Chromat oxydiert und dieses titriert man direkt mit Mohrschem Salz bis zum Endpunkt, der durch einen scharfen Potentialsprung angezeigt wird. Der Potentialsprung ist besonders stark bei Stählen mit hohem Chromgehalt, bei geringhaltigen Stählen wird er deutlicher, wenn man vor der Titration noch 20—50 *ccm* Schwefelsäure (1:1) zugibt. Die nach dieser Methode erzielten Resultate erreichen die Genauigkeit des jodometrischen Verfahrens.

P. K. Kutschinski und H. W. Kalmykowa[2]) haben festgestellt, daß die Bestimmung der im Schmiedeeisen vorhandenen geringen Mengen von Chrom (0,03%) nach den von W. J. Agnew[3]) angegebenen Richtlinien (Verwendung von Diphenylcarbazid) nicht absolut zuverlässig ist. Man löst besser 0,2 *g* der Probe in 10 *ccm* 10%iger Schwefelsäure, gibt noch 8—10 Tropfen konz. Salpetersäure zu und verkocht die Nitrosen. Dann versetzt man mit 2 *ccm* 0,6%iger Silbernitrat- und 2 *ccm* 15%iger Ammonpersulfatlösung, alsdann mit 4 *ccm* 0,2%iger Natriumchloridlösung und kocht zur Zerstörung des überschüssigen Persulfats. Durch Zugabe von 40 *ccm* 75%iger Natriumcarbonatlösung wird das Eisen als Hydroxyd ausgefällt. Darauf füllt man auf 100 *ccm* auf, filtriert und versetzt 50 *ccm* des Filtrats mit 20 *ccm* Schwefelsäure (1:3) und 5 *ccm* 0,1%iger Diphenylcarbazidlösung, füllt

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **6**, 1159 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1811 (1934). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) Nr. 7, 30 (1932); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2457 (1934). — [3]) Analyst **56**, 24 (1931); vergl. diese Ztschrft. **92**, 295 (1933).

auf 100 *ccm* auf und vergleicht die Färbung mit der einer mit Diphenylcarbazid versetzten 0,001 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung.

Die vollständige Analyse chromhaltiger Schlacken der Chromnickelstahlfabrikation führt S. M. Krolewetz[1]) mit vier getrennten Einwagen aus.

1. Zur Bestimmung von SiO_2, Al_2O_3, Gesamteisen, CaO, MgO und MnO wird 1 *g* der fein gepulverten Schlacke im Nickeltiegel mit 5 *g* $K_2CO_3 + Na_2O_2$ (1:1) gemischt, mit weiteren 5 *g* der Mischung überdeckt und geschmolzen. Die Schmelze kocht man mit Wasser unter Zusatz von 2—3 *g* Na_2O_2 aus und filtriert. Zum Filtrat gibt man auf 750 *ccm* 20—30 *g* Ammonnitrat und kocht dann bis zu einem Siedepunkt von 160 bis 180° C ein, verdünnt mit Wasser auf 200—250 *ccm* und filtriert. Den aus Kieselsäure und Tonerde bestehenden Filtrationsrückstand löst man zusammen mit dem zuerst erhaltenen Schmelzrückstand in Salzsäure und dampft zur Abscheidung der Kieselsäure ein. Diese wird nochmals im Platintiegel mit $KNaCO_3$ geschmolzen und wie vorher abgeschieden. Die vereinigten Filtrate der Kieselsäure teilt man. In der einen Hälfte der Lösung wird das Mangan nach Volhard mit Permanganat titriert. Zur zweiten Hälfte gibt man Ammoniak im Überschuß und kocht nach Zusatz von etwas Bromwasser 10—15 Minuten und filtriert. Diese Fällung wird wiederholt. Der aus $Fe(OH)_3$, MnO_2, $Al(OH)_3$ und P_2O_5 bestehende Niederschlag wird geglüht und gewogen, dann in Salzsäure gelöst und das Eisen nach Reinhardt-Zimmermann mit Permanganat titriert. Die Tonerde nimmt man aus der Differenz. In die vereinigten ammoniakalischen Fitrate leitet man zur Abscheidung des Nickels (essigsauer?) Schwefelwasserstoff ein, filtriert und bestimmt im Filtrat CaO und MgO in der üblichen Weise.

2. Zur Chrombestimmung schmelzt man eine besondere Einwage mit dem obigen Gemisch von K_2CO_3, und Na_2O_2 weicht mit Wasser auf, filtriert, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an und titriert das Chromat mit Mohrschem Salz. Bei weniger als 1% Cr genügt die Schmelze mit K_2CO_3 allein.

3. Eine weitere Probe bringt man mit Schwefelsäure unter Zusatz von Flußsäure in Lösung und titriert darin das Ferro-Eisen mit Permanganat.

4. 1—2 *g* Einwage schließt man mit konz. Salzsäure auf, verdampft unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat und filtriert die Kieselsäure ab. Das Filtrat fällt man mit Ammoniak und filtriert. Den Niederschlag löst man wieder auf, bestimmt den darin enthaltenen Phosphor und fällt im Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure mit Bariumchlorid. Hochchromhaltige Schlacken müssen mit Na_2O_2 oxydierend geschmolzen werden.

Die im korrossionssicheren Stahl vorhandenen Oxyde von Si, Al, Cr (und Ti) bleiben bei der Behandlung der Stahlprobe mit

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **7**, 636 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2566 (1935).

Schwefelsäure (1:3), die bestimmte Zusätze von HNO_3 (D 1,20) enthält, in unlöslicher Form zurück. C. M. Johnson[1]) filtriert dieselben ab und entfernt daraus das Kieselsäuregel durch Auskochen mit Natriumcarbonat. Der Rückstand wird geglüht, gewogen und die Kieselsäure durch Fluorieren bestimmt. Ist der Rückstand ungefärbt, so besteht er nur aus Al_2O_3 (+TiO_2), andernfalls schmelzt man ihn mit $Na_2CO_3 + NaNO_3$ und bestimmt das Chrom colorimetrisch. Die Bestimmung von TiO_2 ist in dem Referat nicht angegeben, wird aber von dem Verfasser beschrieben, der auch mitteilt, daß der Löseprozeß durch Verwendung von Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd beschleunigt wird. W. M. Hartmann.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

L. Fresenius. O. Frhr. v. Lupin.

Literatur. V. Grignard, Traité de Chimie organique. Tome I. 1149 Seiten. Verlag von Masson et Cie., Paris 1935. Preis geb. Ffrs 220.—

Mit besonderer Unterstützung von Paul Baud als Generalsekretär und unter der Mitarbeit der maßgebenden französischen organischen Chemiker hat V. Grignard es unternommen, ein großes neues Handbuch der organischen Chemie herauszugeben, Die geplanten fünfzehn Bände sollen im Laufe der nächsten drei Jahre erscheinen. Charakter und äußere Anlage entsprechen dem im gleichen Verlag erschienenen Handbuch der Mineralchemie von P. Pascal, auf das hier wiederholt hingewiesen worden ist[2]) und an dessen Herausgabe P. Baud ebenfalls wesentlich beteiligt war. Der vorliegende erste Band gibt zunächst eine Übersicht über die analytischen Methoden der organischen Chemie und behandelt dann die theoretischen Grundlagen, insbesondere die Valenz- und Isomeriefragen, den kolloiden Zustand, die Steriochemie usw. Die einzelnen Abschnitte scheinen, soweit wir dazu Stellung nehmen können, auf alle neueren Ergebnisse einzugehen, die Darstellung ist übersichtlich und verständlich, man darf daher erwarten, daß auch dieses neue Handbuch vielfache Benutzung finden wird, zumal es ein besonders bequemes Mittel darstellt, um sich rasch über die neueste Literatur zu unterrichten.

P. Karrer, Lehrbuch der organischen Chemie. 4. Auflage. 955 Seiten. Verlag von Georg Thieme, Leipzig 1936. Preis geb. RM. 36.—

Das an dieser Stelle[3]) bereits warm empfohlene Lehrbuch von Karrer liegt nunmehr in 4. Auflage vor. Die Tatsache, daß in acht Jahren vier Auflagen erscheinen konnten, zeigt, wieviele Freunde sich das Buch erworben hat. Besonders weitgehende Neubearbeitung erfuhren die Kapitel über alkoholische Gärung, Sterine, Gallensäure, Sexualhormone, Digitalisstoffe, Saponine, Vitamine und Nucleinsäuren Auch in allen anderen Abschnitten ist die neueste Entwickelung der organischen Chemie entsprechend berücksichtigt.

---

[1]) Iron Age **132**, 24, 60, 62 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 88 (1934). — [2]) Vergl. z. B. diese Ztschrft. **98**, 50 (1934). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **94**, 277 (1933).

A. F. Holleman, Lehrbuch der organischen Chemie. 20. Auflage. 546 Seiten. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig. 1935. Preis geb. RM 14.—

Von dem ebenfalls so viel benutzten kurzen Hollemanschen Lehrbuch, dessen Herausgabe seit der vorigen Auflage F. Richter besorgt, liegt nunmehr bereits die zwanzigste Auflage vor. Auch sie ist im einzelnen wieder weitgehend verändert und verbessert. Schon eine kurze Durchsicht zeigt dem etwa noch an die früheren Auflagen Gewöhnten, wie erstaunlich groß die Entwicklung der organischen Chemie in den letzten Jahrzehnten war. Besonders erfreulich ist, daß das Buch trotzdem, was Umfang und anregende, wirklich lesbare Darstellungweise betrifft, seinen alten Charakter beibehalten hat, der ihm von jeher eine gewisse Sonderstellung verlieh.

A. Bertho und W. Grassmann, Biochemisches Praktikum. 261 Seiten. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig. 1935. Preis geb. RM. 8,80.

Das vorliegende Praktikum soll eine Art Gattermann-Wieland für den Biochemiker darstellen. Es bringt zunächst eine allgemeine Einleitung und eine Übersicht über die wichtigsten Methoden; hieran schließen sich zahlreiche, sorgfältig ausgewählte Aufgaben mit den notwendigen theoretischen Erörterungen. Man darf wohl sicher erwarten, daß der Studierende, der dieses Buch im Laboratorium durchgearbeitet hat, einen guten Überblick über die biochemische Methodik und ein erhebliches Maß an praktischen Kenntnissen besitzt.

Carl Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen. Supplement. Lieferung 1 und 2 je 160 Seiten. Verlag von Dr. W. Junk, Den Haag 1935. Preis geh. je RM. 17.—.

Von dem Ergänzungsband zu dem seinerzeit auch an dieser Stelle[1]) angezeigten großen Ferment-Werk Oppenheimers liegen nunmehr zwei Lieferungen vor, die die Kapitel Lipasen, Lecithasen und Cholin-Esterasen, Tannasen, Cholorophyllase, Phosphatasen, Sulfatasen, sowie den Anfang des umfangreichen Abschnittes über Carbohydrasen enthalten. Der Verfasser hat in gewohnter Weise alle neuen Arbeiten berücksichtigt und ihre Ergebnisse zu einer einheitlichen Darstellung zusammengefaßt.

L. Fresenius.

1. Elementaranalyse.

Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege. Eine modifizierte Chromsäuremethode zur Bestimmung des Kohlenstoffs wird von I. M. Robertson und J. M. Shewan[2]) beschrieben. Die sogenannte nasse Verbrennungsmethode für Bodenanalysen mit einer Mischung aus Kaliumdichromat und Schwefelsäure wurde von W. Knop[3]), R. Warington und W. A. Peake[4]) und andern vorgeschlagen: die

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **70**, 354 (1927). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 35 T (1935). [3]) Landw. Vers.-St. **8**, 40 (1866); vergl. auch diese Ztschrft. **1**, 96 (1862). [4]) Journ. Chem. Soc. **37**, 617 (1880); vergl. diese Ztschrft. **20**, 581 (1881).

Anwendung dieser Methode auf die Bestimmung von reinen Substanzen stammt von J. Messinger[1]). Doch ergaben sich ungenaue Resultate einmal infolge unvollständiger Oxydation der organischen Verbindungen, zum andern wegen der Anwesenheit von Halogenen, Schwefel usw. Das Verfahren wurde von Robertson und Shewan weitgehend verbessert. Es wird wie folgt ausgeführt: Die Apparatur besteht aus einem 300 *ccm*-Kjeldahlkolben, der einerseits mit einem Tropfrichter für die Säure und andererseits über einen Kugelkühler mit dem Verbrennungsrohr[2]) verbunden ist. Am Tropftrichter befindet sich eine Vorrichtung, um Luft einlassen zu können. Das Verbrennungsrohr, etwa 35 *cm* lang, besteht aus schwer schmelzbarem Glas und ist mit gepulvertem Bleichromat und Kupferoxyd gefüllt. An jedem Ende befindet sich ein Kupferdrahtnetz. Das Verbrennungsrohr steckt in einem etwas kürzeren Eisen- oder Kupferrohr, so daß eine gleichmäßige Erhitzung des Rohres gewährleistet ist. An das Verbrennungsrohr sind angeschlossen ein U-Rohr mit Bimssteinstückchen und konz. Schwefelsäure, dann ein Kaliapparat mit Chlorcalciumrohr und schließlich zwei Natronkalkrohre, von denen das erste gewogene auch Chlorcalcium enthält.

Zur Ausführung der Bestimmung erhitzt man das Verbrennungsrohr auf Rotglut. Der Kaliapparat und das Rohr mit Chlorcalcium werden gewogen. Man bringt die mit Kaliumdichromat vermengte und abgewogene Substanz in den Kolben und leitet kohlensäurefreie Luft durch. Hierauf gibt man durch den Tropftrichter Schwefelsäure (4 Teile konz. Säure und 1 Teil Wasser) und erhitzt den Inhalt des Kolbens. In 5 bis 10 Minuten beginnt das Sieden. Das Kochen ist 15—20 Minuten fortzusetzen. Die Dämpfe müssen sich kondensieren und dürfen nicht in das Verbrennungsrohr gelangen. Schließlich treibt man die gesamte Kohlensäure mittels kohlensäurefreier Luft in die Absorptionsgefäße und wägt.

Im allgemeinen gibt man so viel Substanz in den Kolben, daß man 0,5 bis 1,0 *g* Kohlendioxyd erhält, vermischt mit 5 *g* Kaliumdichromat und fügt 25 *ccm* konz. Schwefelsäure zu. Bei Bodenanalysen nimmt man ungefähr 5 *g*. Am besten hält man Dichromat und Schwefelsäure konstant und variiert die Menge der zu analysierenden Substanz. Die angeführten Analysenwerte zeigen sowohl bei reinen Substanzen als auch bei halogen- und schwefelhaltigen sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Zahlen; auch bei Bodenanalysen waren die Ergebnisse gut.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff auf nassem Weg und eine Apparatur zur Bestimmung von organischen Stoffen in Nitratböden wird von M. Brissaud[3]) beschrieben.

Die Methode beruht auf der Oxydation der organischen Substanz mittels Chromsäure und Phosphorsäure. Man mißt das Volumen der

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **21**, 2910 (1888); **23**, 2756 (1890); vergl. diese Ztschrft. **29**, 605 (1890); **31**, 217 (1892). — [2]) Vergl. hierzu J. Widmer, diese Ztschrft. **29**, 160 (1890). Daselbst auch andere Literaturangaben. — [3]) Bull. soc. chim. de France [5] **2**, 306 (1935).

entstandenen Kohlensäure. J. Messinger[1]) beschrieb bereits früher eine derartige Methode, bei welcher Chromschwefelsäure als Oxydationsmittel angewendet wird. F. W. Küster und A. Stallberg[2]) vereinfachten diese Methode und E. Berl und A. G. Innes[3]) wenden sie zur Bestimmung der Cellulose in Kupferammoniaklösungen an. Sie nehmen Phosphorsäure an Stelle von Schwefelsäure und fangen das entstehende Gas in einer Bürette nach Bunte auf. Als Katalysator bei der Oxydation setzen sie etwas Quecksilber zu. Vennin hat die Oxydation mittels Chromsäure zur Bestimmung der organischen Substanzen in Nitrierbädern verwendet. Die Kohlensäure wurde in einer Gasbürette aufgefangen und durch die Bestimmung der Volumabnahme beim Behandeln mit Kalilauge bestimmt.

Brissaud hat die von Berl und Innes beschriebene Apparatur verwendet. Sie besteht in der Hauptsache aus einem kleinen Rundkolben von ungefähr 30 *ccm*, der mit einer Bunte bürette verbunden werden kann.

Von der zu bestimmenden Flüssigkeit gibt man im Maximum etwa 15 *ccm* und 1 Tropfen Quecksilber in den Rundkolben. Man verbindet den Kolben mit der Bürette, läßt nun 5 *ccm* einer gesättigten Chromsäurelösung und hierauf 5 *ccm* Phosphorsäure (D 1,81) zufließen und erhitzt 5—10 Minuten zum Sieden, ohne daß aber Flüssigkeit in die Bürette übertritt.

Jetzt unterbricht man das Erwärmen. Um die letzten Spuren der Kohlensäure in die Bürette überzutreiben, gibt man in den Kolben eine Suspension von Natriumperborat in Wasser. Das Perborat hat bessere Ergebnisse gezeitigt als Wasserstoffsuperoxyd.

Das Kohlendioxyd wird schließlich durch Absorption in Kalilauge bestimmt.

Verwendet man an Stelle der aus Pentoxyd hergestellten Phosphorsäure handelsübliche, so muß durch einen Blindversuch der Gehalt an Carbonat bestimmt werden.

Die eben beschriebene Methode gibt immer etwas zu niedrige Werte.

Auf die Bestimmung des Kohlenstoffs in Nitrierbädern angewendet, wichen die Resultate bis zu $\pm 2{,}5\%$ von den wirklich vorhandenen Mengen ab.

Folgende Modifikation ergab bessere Werte. Die Apparatur besteht vollständig aus Glas unter Vermeidung von Gummiverbindungen. Man gibt in den Rundkolben 5—10 *ccm* einer konz. Chromsäurelösung und 1 Tropfen Quecksilber und evakuiert. Durch einen Trichter gibt man nun 25—30 *g* des zu untersuchenden Bades und wäscht mit 3—4 *ccm* Wasser nach. Hierauf erhitzt man zum Sieden.

Die Methode ergibt gut übereinstimmende Werte, wie aus einer Tabelle zu ersehen ist. O. Frhr. v. Lupin.

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **21**, 2910 (1888); **23**, 2756 (1890); vergl. diese Ztschrft. **29**, 605 (1890); **31**, 217 (1892). — [2]) Ann. der Chem. **278**, 214 (1893); vergl. diese Ztschrft. **39**, 584 (1900). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42**, 1305 (1909); vergl. diese Ztschrft. **49**, 55 (1910).

Bestimmung von Metallen in organischen Verbindungen. Über eine Schnellmethode zur Bestimmung von Natrium und Kalium in organischen Salzen unter Verwendung geringer Substanzmengen berichtet Martin Burger[1]). Der Verfasser verbrennt die Substanz in Gegenwart von Schwefelsäure im Luftstrom und findet Kaliumsulfat, bezw. Natriumsulfat durch direkte Wägung. Das Verbrennungsrohr ist 30 *cm* lang und besteht aus Pyrexglas. An dieses ist mittels Asbests ein rechtwinklig gebogenes Rohr aus gewöhnlichem Glas mit senkrecht nach oben zeigendem Schenkel angesetzt. Ein darüber geschobener Drahtnetzmantel wird erhitzt, um die Verbrennungsluft vorzuwärmen. Das Verbrennungsrohr ist gleichfalls mit einem kurzen Drahtmantel umgeben. Die Substanz wird in einem Pt-Schiffchen in das Rohr gebracht, das in einiger Entfernung befindliche Drahtnetz mit einem Brenner erwärmt und langsam auf das Schiffchen zugeschoben. Dieser Vorgang soll etwa 15 Minuten dauern. Befindet sich das Drahtnetz über dem Schiffchen, dann wird noch 5 Minuten erhitzt. Die Schwefelsäuredämpfe müssen in dieser Zeit verschwinden. Zur Analyse genügen 15 *mg* Substanz und es kann eine normale Analysenwaage benutzt werden. Burger[2]) teilt als Ergänzung zu seiner Arbeit unter dem gleichen, allgemein gehaltenen Titel nach der gleichen Methode erhaltene Analysenresultate von Ba-, Ca-, Sr- und Pb-Verbindungen mit, wobei die Fehler zwischen $\pm 0{,}06\%$ schwanken. Die Dauer einer Analyse beträgt weniger als 30 Minuten bei Verwendung von 10—15 *mg* Substanz.

Die Bestimmung des Silbers in seinen organischen Verbindungen wie Protargol, Argyrol, Collargol usw. wird nach C. Stainier und L. Leclercq[3]) durch Zerstören der organischen Substanz mit konz. Schwefelsäure nach folgender Methode ausgeführt. 1. In Protargol. Man übergießt 1 *g* mit 10—15 *ccm* Wasser und schüttelt innerhalb von 10 Minuten von Zeit zu Zeit um, setzt dann 20 *ccm* konz. Schwefelsäure und sofort 4—5 *g* Permanganat in kleinen Teilen unter Schütteln zu und erhitzt mit einigen Tonscherben bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Konzentrierte Permanganatlösung wird bis zur bleibenden Rotfärbung zugesetzt. Nach dem Abkühlen fügt man 30 *ccm* Wasser zu, entfärbt mit Wasserstoffsuperoxyd, gibt 20 *ccm* Wasser zu, erhitzt wie oben $^1/_4$ Stunde, kühlt ab, fügt 50 *ccm* Wasser und 1 *ccm* Ferroammoniumsulfatlösung hinzu und titriert mit 0,1 n-NH_4CNS-Lösung. 2. In Argyrol, wie bei 1, aber 0,5 *g* Substanz, 10 *ccm* Wasser, 10 *ccm* Schwefelsäure und 2—3 *g* Kaliumpermanganat. 3. In Collargol, wie bei 1., aber 0,2 *g*, 10 *ccm* Wasser, 2 *g* Kaliumpermanganat.

Untersuchungen über die jodometrische Bestimmung des Quecksilbers in Organo-Quecksilberverbindungen führte

[1]) Chemist-Analyst **21**, Nr. 5. 8 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3921 (1932). — [2]) Chemist-Analyst **23**, Nr. 1, 7 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2949 (1934). — [3]) Journ. Pharm. Belg. **15**, 693 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1846 (1934).

J. Opicúska-Blauth[1]) aus. Die jodometrische Bestimmung der Organo-Quecksilberverbindungen soll nach dem Schema

$$RHgOH + 3KJ + J_2 = RJ + K_2HgJ_4 + KOH$$

vor sich gehen. Es zeigte sich, daß die Substitution des Quecksilbers durch Jod in den Organo-Quecksilberverbindungen von ihrer Löslichkeit in Alkali und Kaliumjodid, der Reaktion des Mediums, insbesondere aber von ihrer chemischen Konstitution abhängig ist, so daß für jede Verbindung die Titrationsbedingungen ermittelt werden müssen. Im günstigsten Falle läßt sich die jodometrische Methode für Orientierungszwecke anwenden. „ O. Frhr. v. Lupin.

Stickstoff. D. Bach[2]) berichtet über die Bestimmung des Nitratstickstoffs nach dem Devardaverfahren bei Anwendung auf biologische Medien. Versuche an 1—2 *ccm* Kaliumnitratlösung (0,2—0,005 n) mit Natronlauge (0,2—0,05 n) und Devardalegierung (0,02—0,05 *g* je *ccm*) bei 50—100° ergaben, daß die Reduktion $NO_3' \longrightarrow NH_3$ in <0,05 n-Lösung mit 0,2 n-Natronlauge und 0,05 *g* Devardalegierung je *ccm* bei 70° in <10 Minuten sicher vollständig ist, einer Zeit also, die die Anwendung des Verfahrens zur NO_3'-Bestimmung in biologischen Medien gestattet, wenn nicht allzu labile organische Stickstoffverbindungen vorliegen. Reduktion und Wasserdampfdestillation erfolgen zweckmäßig in der schon früher[3]) angegebenen Apparatur. Bei den Versuchen mit 0,025 n- und 0,05 n-KNO_3-Lösungen ergab sich ein systematischer Fehler der Nitratbestimmung bis 0,02 *mg*. Glykokoll, Harnstoff, Fleischbrühe und Aspergilluskulturflüssigkeit bewirken Fehler von 0—1,94%, Blutserum 2,31, Asparagin 2,48 und Pepton 5,02%; Abhilfe bringt Enteiweißen des Serums, bezw. Verdünnen der Lösungen. $LiCO_3$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ sowie ungesättigte Phosphate, Arsenate und Borate wirken durch OH'-Verbrauch hemmend auf die Nitratreduktion; dem kann durch erhöhten Natronlaugezusatz abgeholfen werden. Oxydationsmittel stören, Biosen stören nicht, wohl aber Hexosen, Pentosen und Polyalkohole. Abhilfe bringt Verdünnen auf eine Konzentration von 2%. Von den organischen Säuren stört nur Trichloressigsäure, Ebenso stören die Polyphenole.

D. Harris[4]) bestimmt den Stickstoff in Pikrinsäure wie folgt: zu 5 *g* der in einem Kjeldahlkolben befindlichen Probe werden 2 *g* vollkommen N-freie Salicylsäure, gelöst in 30 *ccm* konz. Schwefelsäure, zugesetzt. Nach dem Lösen und nach Zugabe von 5 *g* Natriumthiosulfat wird vorsichtig erwärmt und nach Zusatz von etwas Quecksilber aufgekocht, bis die Lösung farblos ist. Zur Vervollständigung der Oxydation gibt man etwas gepulvertes Kaliumpermanganat und Kaliumsulfat hinzu. Dann wird mit 200 *ccm* Wasser verdünnt, die Quecksilberver-

[1]) Przemysl Chem. **17**, 14 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2285 (1933). — [2]) Bull. Sciences Pharmacol. **40** (35) 459 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1679 (1934). — [3]) Bull. Sciences Pharmacol. **39** (34) 607 (1932); vergl. diese Ztschrft. **102**, 40 (1935). — [4]) Chemist-Analyst **22**, Nr. 3, 7 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1360 (1934).

bindung mit Natriumsulfid zersetzt, die Lösung mit 80 *ccm* 50%iger Sodalösung alkalisch gemacht. Nach Zusatz einiger Stückchen granulierten Zinks wird destilliert und das gebildete Ammoniak wie üblich in 0,5 n-Säure aufgefangen.

A. Tettamanzi[1]) berichtet über eine Bestimmung des Cyanidstickstoffs nach der Kjeldahlmethode. Sowohl einfache, als auch komplexe Cyanide — mit Ausnahme von Kaliumplatincyanid — können nach Kjeldahl analysiert worden, da sie von konz. Schwefelsäure unter Bildung von Ammoniumsulfat zersetzt werden. Bei Natrium und Kaliumcyanid sind die festen Salze zu verwenden. Es wurden verschiedene einfache und komplexe Cyanide untersucht.

R. A. Osborn und A. Krasnitz[2]) unterzogen die Kjeldahlmethode einer kritischen Betrachtung und untersuchten das Quecksilberoxyd als Katalysator, wenn Zinnkästen als Kühler benutzt wurden. Bei der Destillation geht kein Quecksilber über, das unter Umständen mit dem Zinn Amalgam bilden könnte. In Fortführung dieser Betrachtung vergleichen dieselben Forscher[3]) Selen- mit Quecksilber- und Kupferkatalysatoren und kommen zu dem Schluß, daß Selen und Selenoxychlorid wohl dem Kupfersulfat, nicht aber dem Quecksilberoxyd überlegen war. Die schnellsten und sichersten Werte konnten mit einem Gemisch von Selen und Quecksilberoxyd erzielt werden.

Die Salpeter-Schwefel-Perchlorsäuremethode[4]) zur Zerstörung organischer Stoffe bei der Untersuchung auf Chrom und Mangan wird von E. Kahane und D. Brard[5]) angewendet. Die Bestimmung des Chroms und Mangans kann direkt in der Aufschlußflüssigkeit colorimetrisch oder volumetrisch erfolgen. Besonders das Formaldoximreagens ist zur colorimetrischen Bestimmung des Mangans geeignet. Empfindlichkeit $1:5 \cdot 10^7$. Die Braunfärbung ist tagelang beständig. Nach A. Bach[6]) wird das Reagens hergestellt aus 1 *ccm* 40%igem Formol, 2 *g* Hydroxylaminchlohydrat, 50 *ccm* Wasser. Störendes Eisen kann durch Zinkhydroxyd entfernt werden.

O. Frhr. v. Lupin.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Über die Schnellbestimmung des Cyans und des Quecksilberoxycyanids berichtet A. Angeletti[7]). Zur Cyanbestimmung in Quecksilberoxycyanid werden zu einer Lösung von 0,2—0,3 *g* in 50 *ccm* Wasser 10 g Kaliumjodid und 2—3 Tropfen Methylorangelösung zugesetzt. Unter Erhitzen und Zutropfen von verdünnter Schwefelsäure

[1]) Atti de R. Accad. Sci. Torino **68**, 153 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2166 (1934). — [2]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **16**, 167 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3988 (1933). — [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **16**, 110 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3988 (1933). — [4]) E. Kahane und V. Stefanesco, Bull. de la soc. de chim. biol. **15**, 1239 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 101 (1934). — [5]) Bull. de la soc. de chim. biol. **16**, 710 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3016 (1934). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **40**, 459 (1901); **96**, 278 (1934). — [7]) Annali Chim. Appl. **23**, 38 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2284 (1933).

wird ein langsamer Luftstrom durchgeleitet, um die nach der Gleichung

$$Hg(CN)_2 . HgO + 8\,KJ + H_2O = 2\,K_2HgJ_4 + 2\,KCN + 2\,KOH$$

und Ansäuern gebildete Cyanwasserstoffsäure in zwei anschließende, mit je 100—150 *ccm* Natronlauge gefüllte Waschflaschen überzutreiben; das Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad muß mindestens $^1/_2$ Stunde fortgesetzt werden nachdem bei 50—60° die Hauptmenge Cyanwasserstoffsäure übergegangen ist. In der Absorptionsflüssigkeit wird Natriumcyanid mit 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung nach Liebig bestimmt. — Die Bestimmung des Quecksilbers wird zweckmäßig nach der Methode von E. Cattelain[1]) ausgeführt. O. Frhr. v. Lupin.

Eine quantitative Bestimmung der Rhodangruppe in organischen Verbindungen wird von A. N. Pantschenko und G. S. Smirnow[2]) beschrieben. Die quantitative Umsetzung nach der Reaktion

$$2\,RSCN + Na_2S \longrightarrow R_2S + 2\,Na\,SCN$$

wird an verschiedenen organischen Rhodanidverbindungen nachgewiesen. Es wird nach folgender Vorschrift gearbeitet: Man kocht die alkoholische Lösung (7—10 *ccm*) des Rhodanids (0,1—0,3 *g*) $^1/_4$ bis $1\,^1/_2$ Stunden mit halogenfreiem Natriumsulfid (2,5—7,5 *ccm* einer 10%igen alkoholischen Lösung) am Rückflußkühler auf dem Wasserbad, säuert die Lösung mit Schwefelsäure an, kocht den Schwefelwasserstoff weg, entfärbt nach dem Abkühlen wenn nötig mit einigen Tropfen 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung, fällt mit überschüssiger 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung, filtriert und titriert das Filtrat nach Volhard zurück. O. Frhr. v. Lupin.

Eine colorimetrische Methode zur Analyse der Schwefelfarbstoffe gibt L. Belenky[3]) an. Schwefelfarbstoffe gehen bei schwacher Oxydation — Durchblasen von Luft durch die Lösungen des Farbstoffs in Natriumsulfid oder Hydrosulfit — in stark gefärbte Hydrozole über, die eine leicht durchzuführende colorimetrische Bestimmung ermöglichen.
O. Frhr. v. Lupin.

Nitroverbindungen. Die quantitative Bestimmung von Mononitrotoluol nach K. Lesničenko[4]) basiert auf der Messung des Verbrauchs an Nitratstickstoff im Nitriergemisch, da Mononitrotoluol quantitativ in Dinitrotoluol übergeht und etwa anwesende Di- und Trinitroverbindungen keinen Einfluß haben. Die Bestimmung wird im Nitrometer ausgeführt. Das Nitriergemisch besteht aus 35% Schwefelsäure, 15% Salpetersäure und 50% Wasser. — I. W. Kulikow und S. W. Panowa[5]) berichten über Farbenreaktionen einiger Nitroverbindungen. Bei der Reduktion der Dinitrophenole mit Zinnchlorür in alkalischem Medium erhält man intensiv gefärbte Lösungen. γ-Dinitrophenol gibt eine himbeerrote, bezw. rosa Färbung, δ- und ε-Dinitro-

[1]) Bull. soc. chim. de France [4] **47**, 1406 (1930); Journ. de Pharm. et de Chim [8] **12**, 529 (1930); vergl. diese Ztschrft. **93**, 470 (1933). — [2]) Chem. Journ. Ser. A Journ. allg. Chem. (russ.) **2** (64) 193 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2285 (1933). — [3]) Mellands Textilber. **14**, 555 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3185 (1934). — [4]) Chem. Obzor **7**, 246 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2710 (1933). — [5]) Chem. Journ. Ser. A Journ. allg. Chem. (russ.) **2** (64) 736 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1727 (1933).

phenol färben die Lösung nach Reduktion blauviolett, bezw. blau. Nach dem Ansäuern findet beim γ-Derivat Umschlag nach Gelb, bei den beiden anderen Isomeren nach Orangegelb statt. Wird die saure Lösung der reduzierten Dinitrophenole mit Chloroform extrahiert, so färbt sich das Chloroform bei Gegenwart der o-Isomeren gelb und bleibt farblos, wenn das γ-Dinitrophenol rein war. Es lassen sich noch 0,000006 *g* δ-Dinitrophenol in 8—10 *ccm* Flüssigkeit nachweisen: 5 *ccm* γ-Dinitrophenollösung werden mit 0,5 *ccm* 0,5 n-$SnCl_2$-Lösung und 0,5 *ccm* 20%iger Natronlauge geschüttelt, mit 2,5 *ccm* Salzsäure (1:1) und 1,5 *ccm* Chloroform versetzt und durchgeschüttelt. Empfindlichkeit: 12 γ o-Dinitrophenol. Die Reaktion von J. Thiele und G. Steimmig[1]), beruhend auf der Kondensation von o-Phenylendiamin mit Acetylaceton in Salzsäure, wurde zum Nachweis von aromatischen o-Dinitroverbindungen benutzt. Acetylaceton hat sich als Reagens auf die Gegenwart von 1,2-Aminogruppen gezeigt: 5 *ccm* Flüssigkeit werden mit 2 *ccm* Salzsäure (1:1), 5 *ccm* Wasser und Zinkstaub versetzt und nach Abgießen von Zink mit 4—6 Tropfen 1%iger alkoholischer Acetylacetonlösung versetzt. Empfindlichkeit 60 γ, d. h. es lassen sich o-Nitranilin oder ε- und δ-Dinitrophenole in der Verdünnung 1:200000 nachweisen. Mit der Reaktion kann man δ- und ε-Dinitrophenol in γ-Dinitrophenol nachweisen, ebenso o-Nitranilin in p-Nitranilin. O. Frhr. v. Lupin.

Einen Beitrag zur titrimetrischen Bestimmung von Carbonylverbindungen mit Hilfe von Hydroxylaminchlorhydrat hat R. E. Meyer[2]) geliefert. Die zu bestimmende Substanz muß relativ leicht in ihr Oxim übergehen. Für jeden Fall muß die Brauchbarkeit der Methode erst praktisch ermittelt werden. Man versetzt $^1/_{300}$—$^1/_{250}$ Mol. Substanz mit 20 *ccm* einer den Indikator Bromphenolblau enthaltenden 5%igen alkoholischen Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid, gibt zu der Mischung sofort genau 10 *ccm* alkoholische 0,5 n-Kalilauge zu und läßt bis zu einer Stunde bei Zimmertemperatur unter zeitweiligem Umschwenken stehen. Man titriert mit wäßriger 0,5 n-Salzsäure zurück, bis keine Aufhellung gegen Gelb mehr erfolgt. Der Wert der Reagenzien wird durch einen Blindversuch ermittelt. Der Verfasser legt besonderes Gewicht auf das Stehenlassen in basischer Lösung, welche freies Hydroxylamin, nicht aber freie Lauge enthält. Berechnung:

$$\% = \frac{(ccm \,.\, \text{Mol-Gew.})}{20 \times \text{Substanz}} \qquad \text{Mol-Gew.} = (2000 \,.\, \text{Substanz})/(ccm).$$

O. Frhr. v. Lupin.

Über Reaktionen von Terpenen mit Antimontrichlorid berichten V. E. Levine und E. Richman[3]). Es werden die Reaktionen von Lösungen von 30 *g* Antimontrichlorid in 100 *ccm* Chloroform (A) ohne und (B) mit Essigsäureanhydrid mit Terpenen (20%igen Lösungen oder Mischungen in Chloroform) untersucht. Citral (Geranial) gibt mit A:

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 955 (1907). — [2]) Deutsche Parfüm-Ztg. **19**, 3 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2983 (1933). — [3]) Biochemical Journ. **27**, 2051 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1341 (1934).

dunkelgelben Niederschlag, dunkelbraune Flüssigkeit; mit B geht die Farbe von Dunkelgelb in Braun, Weinfarben, Purpur, Dunkelblau über.

Ionon: mit A gelbbraun, weinfarben, purpur, mit B: gelbbraun, grünlichbraun, mahagonibraun, rötlich purpur. Keine Farbenreaktionen geben, d, l-Campher, d-Camphersäure und Anhydrid, d-Campher-sulfosäure, l-Menthol. Die am stärksten reagierenden Terpene sind die ungesättigten. Die Camphangruppe reagiert am schwächsten, die Olefin-gruppe am stärksten. In einer Tabelle werden noch die Reaktionen folgender Terpene zusammengestellt: Fenchylalkohol, Pinen, p-Menthan, Cineol, Thujon, Terpenhydrat, Terpineol, Limonen, Carvon, Citronellal, Citronellol, Isopren, Geraniol, Geranyl-acetat, Linalool. O. Frhr. v. Lupin.

Mit der Oxydation des Äthers bei Gegenwart von Aktivkohle beschäftigen sich P. Demougin und Landon[1]). Vor allem stand die Frage im Vordergrund, ob die Aktivkohle die Bildung von explosiven Peroxyden katalytisch beeinflußt. Daraufhin unternommene Versuche mit Aktivkohle und Silicagel brachten jedoch das Ergebnis, daß nicht einmal Spuren derartiger Verbindungen entstehen, ganz einerlei, ob man mit oder ohne Eisen arbeitet. Auch die Einwirkung verschiedener Aktiv-kohlen während der Dauer von 33 Tagen führte zu keinem Ergebnis.

Bei Wasserstoffsuperoxyd bewirkt Aktivkohle eine rapide Abnahme der Oxydationsfähigkeit, während gewöhnliche Kohle ohne jeden Ein-fluß ist.

Bei der Einwirkung von aktiver Kohle auf Äthylperoxyd wurde ge-funden, daß auf verschiedene Weise erhaltene Aktivkohlen mehr oder weniger schnell den Abbau des Peroxyds herbeiführen. An der Spitze steht die mit Wasserdampf aktivierte Cocoskohle. Nach 140 Stunden fiel der Verbrauch an 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung von 4,5 *ccm* auf $<0{,}05$. Ebenso schnell geht es bei mit Zinkchlorid und Permanganat aktivierter Kohle. Wesentlich langsamer wirkt nur mit Zinkchlorid aktivierte Kohle (nach 260 Stunden auf 0,25 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung). Gewöhnliche Kohle verändert das Äthylperoxyd überhaupt nicht. Als Ursache der guten Wirkung der an zweiter Stelle genannten Aktivkohle wurde der hohe Gehalt derselben an Metallsalzen (1% MnO und 1% ZnO) erkannt und in der Folge wurde deren katalytische Funktion auf Wasser-stoffperoxyd und Äthylperoxyd studiert.

Je 0,01 Mol. von Ferrisulfat, Manganosulfat, Zinksulfat, Nickelosulfat, Cuprisulfat, Kobaltochlorid, Kieselsäure, Aluminiumoxyd, Chromioxyd und Bleioxyd ließ man auf je 170 *ccm* destillierten Äther einwirken. Licht- und Temperaturverhältnisse wurden bei der 1. Versuchsserie kon-stant gehalten, während in einer 2. Serie die Versuche bei Sonnenlicht durchgeführt wurden.

1. Serie: Nach 36 Tagen konnte man nur bei Chromioxyd Peroxyd nachweisen, nach 80 Tagen nur bei Zinksulfat, während alle andern Metallsalze nur Wasserstoffsuperoxyd gebildet hatten.

[1]) Bull. soc. chim. de France [5] 2, 27 (1935).

2. Serie: Bei der Einwirkung von Sonnenlicht wurden nach 30 Tagen neben Peroxyd ansehnliche Mengen Wasserstoffsuperoxyd gebildet.

Die besten Katalysatoren zur Bildung von Ätherperoxyden sind die Zink- und Magnesium-Ionen. Das Zink scheint die Peroxyde besser zu stabilisieren als das Magnesium. Dann folgt Eisen.

Nickel, Kobalt, Kupfer, Kieselsäure und Aluminium begünstigen mehr die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds.

Mangansulfat bildet kein Wasserstoffsuperoxyd und nur geringe Mengen Peroxyd.

Auch die Magnesiumsalze haben sich als gute Katalysatoren gezeigt. Die Zink- und Magnesiumsalze bilden leicht Additionsverbindungen mit den Peroxyden (Oxoniumsalze).

Bei der Oxydation des Äthers in Gegenwart von Kohle spielen sich zwei einander entgegenwirkende Reaktionen ab.

1. Die Bildung von Ätherperoxyd; diese wird verursacht durch eine reine Oberflächenwirkung unter der katalytischen Einwirkung des Lichts und der Kohle.

2. Der Zerfall der Peroxyde, der von gewissen Verbindungen, nicht aber von der Kohle herbeigeführt wird.

Diese beiden Reaktionen laufen mit verschiedener Geschwindigkeit ab.

In Fortsetzung seiner Arbeit gibt Landon[1]) unter dem Titel Reaktionen und Bestimmung der Oxydationsprodukte des Äthers zuerst eine sehr ausführliche Literaturzusammenstellung, auf die wir hier nur verweisen können.

Im Anschluß daran werden die qualitativen Reaktionen und die Bestimmung des Ätherperoxyds behandelt.

A. Qualitativ. 1. Reaktion mit Chromsäure. 0,001 n-Wasserstoffsuperoxydlösungen werden nicht mehr angezeigt. Die Methode ist wenig empfindlich und zuverlässig.

Die Reaktion mit Titansalzen ist empfindlicher, aber bei Anwesenheit von Aldehyd nicht eindeutig.

2. Benzidinblaureaktion. Diese Reaktion tritt nicht in allen Fällen ein. Manchmal ist Peroxydase notwendig. Der Verfasser hat das Auftreten der blauen Farbe auch bei Monate altem Äther niemals beobachtet.

3. Einwirkung von Jodid. Äther, der soeben mit einer Kolonne rektifiziert worden ist, macht aus Kaliumjodid kaum Spuren von Jod frei, wenn man unter Ausschluß des Lichtes arbeitet. Spuren von Peroxyd oder Wasserstoffsuperoxyd setzen Jod in Freiheit.

Diese Reaktion ist sehr empfindlich; man muß aber in braunen Gläsern arbeiten.

4. Einwirkung des Rhodans. Alle Äther geben mit Ammonrhodanid eine mehr oder weniger deutliche Rosafärbung.

---

[1]) Bull. soc. chim. de France [5] **2**, 34 (1935).

Die Ansicht von R. Neu[1]), daß jeder Äther Eisen enthält, wird auf vielfache Weise widerlegt.

5. Reaktion von Ilosvay. Noguès[2]) beschreibt diese für Nitrite charakteristische Reaktion wie folgt: Man behandelt 2 *ccm* Äther mit 2 *ccm* eines Gemisches einer essigsauren Lösung von β-Naphthylamin und Sulfanilsäure 1:300. Die wäßrige Lösung färbt sich rot, dann braun.

Diese Reaktion war positiv bei einigen gewöhnlichen Äthern. Behandelt man destillierten Äther mit Natriumnitrit, dann ist die Reaktion negativ. Aber auf Zugabe einiger Tropfen konz. Schwefelsäure zeigt die Reaktion nach Ilosvay viel N_2O_3 an.

Alle Äther, welche eine positive Reaktion nach Ilosvay liefern, geben auch eine Rosafärbung mit Ammonrhodanid.

B. Quantitativ. Man findet nur zwei Methoden zur Bestimmung des Peroxyds:

1. Bestimmung des aus Kaliumjodid freigemachten Jods und

2. Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds mittels Kaliumpermanganats.

Die jodometrische Bestimmung. Nach den Angaben des Codex[3]) verfährt man wie folgt: Man schüttelt 10 *ccm* Äther mit 1 *ccm* 10%iger Kaliumjodidlösung. Dabei wird nichts über die Schütteldauer ausgesagt.

Einige bestimmen das freigemachte Jod sofort, andere wiederum erst nach 10 Stunden.

In sehr ausführlicher Weise untersucht der Verfasser die Einflüsse verschiedener Faktoren auf die Ausführung der Bestimmung. In diesem Punkt muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Wenn die Reaktion auch nicht quantitativ verläuft, so ist sie bei verschieden langem Schütteln der Komponenten doch geeignet, darüber zu entscheiden, ob sich Peroxyd gebildet hat oder nur Wasserstoffsuperoxyd.

Zu diesem Zweck müssen zwei Bestimmungen ausgeführt werden:

a) Ein Maximum an freigemachtem Jod bei 20 Minuten langem Schütteln (s. unten) deutet auf die Anwesenheit von Peroxyd hin.

b) 5 Minuten langes Schütteln zeigt die Anwesenheit von freiem Wasserstoffsuperoxyd überhaupt an.

Im Gegensatz dazu ist die Permanganat-Methode quantitativ; sie wird wie folgt ausgeführt: In einen 200 *ccm*-Kolben gibt man 50 *ccm* etwa n-Schwefelsäure und dann 5—10 *ccm* Äther. Man schüttelt mindestens 30 Sekunden um und titriert mit 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung.

Zusammenfassend kann also folgendes gesagt werden:

Will man einen Äther vollständig untersuchen, so muß man einmal die maximal frei werdende Jodmenge bestimmen und zum andern mittels 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung die gesamte Menge Wasserstoffsuperoxyd festlegen.

Praktisch verfährt man also folgendermaßen:

[1]) Angew. Chem. **45**, 519 (1932). — [2]) Notiz vom 3. April und 4. Mai 1923 (nicht veröffentlicht). — [3]) Codex, S. 246 (1908). Eine Angabe darüber, welcher Codex gemeint ist, fehlt. Die Redaktion.

1. Bei einem in der Industrie verwendeten Äther, der wenig Peroxyd enthält, wird man vorteilhaft die Jod-Methode anwenden und macht zwei Bestimmungen:

a) 5 Minuten langes Schütteln: a *ccm* 0,01 n-Thiosulfatlösung.

b) 20 Minuten langes Schütteln: b *ccm* 0,01 n-Thiosulfatlösung.

a > b: Äther enthält viel freies Wasserstoffsuperoxyd.

b > a: Äther enthält hauptsächlich Peroxyd.

Es ist unvorteilhaft, einen solchen Äther nach der Permanganat-Methode zu untersuchen.

2. Ein längere Zeit dem Licht ausgesetzter Äther enthält dagegen hauptsächlich freies Wasserstoffsuperoxyd, welches man mittels Kaliumpermanganats bestimmen kann.

In einer weiteren Arbeit setzt sich Landon[1]) mit den verschiedenen Faktoren bei der Autoxydation des Äthers auseinander.

Im Dunkeln wirkt der Sauerstoff der Luft auf den Äther viel langsamer ein als bei Tageslicht.

Ultraviolette Strahlen wirken auf Äther unter Bildung peroxydähnlicher Oxydationsprodukte nur ein in Gläsern aus gewöhnlichem Glas, bezw. aus violett gefärbten Gläsern. Die Ergebnisse der angestellten Versuche waren im übrigen gar nicht einheitlich.

Kleine Mengen von Acetaldehyd beschleunigten die Autoxydation von absolutem und gewöhnlichem Äther.

Wasser drängt die Autoxydation stark zurück. Es hat sich gezeigt, daß absoluter Äther sehr rasch eine Autoxydation erleidet.

Säurezusatz bewirkt ein noch schnelleres Zurückgehen der Autoxydation als Wasser.

Zusatz von Natriumhydroxyd läßt etwa gebildetes Peroxyd mit größter Geschwindigkeit verschwinden.

Die Untersuchung Landons bringt also das Ergebnis, daß man einen von Aldehyd befreiten Äther im Dunkeln aufheben muß, um jegliche Autoxydation zu vermeiden, und daß absoluter Äther sehr schwer rein zu erhalten ist, wenn kein Natrium zugegen ist.

Um peroxydhaltigen Äther zu reinigen, genügt Behandeln mit Natriumhydroxyd und anschließende Destillation.

O. Frhr. v. Lupin.

Zum Nachweis des Äthylperoxyds kann auch nach A. Castiglioni[2]) die Melzersche Reaktion[3]) dienen. Man verdampft 1—2 *ccm* der ätherischen Lösung von Äthylperoxyd. Dann fügt man je einen Tropfen 95%igen Alkohol, Benzaldehyd und konz. Schwefelsäure zu. Bei Gegenwart von Äthylperoxyd tritt eosinrote Färbung auf.

O. Frhr. v. Lupin.

Über eine quantitative Schnellanalyse von gewöhnlichen Carotinen berichtet E. S. Miller[4]). Er bringt Analysen von β-Carotin und

[1]) Bull. soc. chim. de France [5] **2**, 53 (1935). — [2]) Annali Chim. Appl. **24**, 209 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1813 (1934). — [3]) Diese Ztschrft. **37**, 747 (1898). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 347 (1935).

Blattxanthophyll in dreizehn Pflanzengeweben. Bei der zu beschreibenden Methode können Carotine ohne Isolierung der Komponenten in Pflanzenextrakten bestimmt werden. Der Verfasser benutzt die spektrophotoelektrische Methode, wie sie von F. P. Zscheile jun., F. R. Hogness und T. F. Young[1]) beschrieben wird, und die von ihm selbst[2]) mitgeteilten analytischen Methoden. In einer Tabelle sind die auf diese Weise gewonnenen Resultate zusammengestellt; sie zeichnen sich durch große Genauigkeit aus. Im Hinblick auf die Ähnlichkeit der Absorptionskurven von α-Carotin und Blattxanthophyll[3]) muß man vor der Analyse die Komponenten trennen. Weiter hat der Verfasser die Methanol-Ligroin-Methode von R. Willstätter und A. Stoll[4]) nachgeprüft.

Dabei kommt er zu dem Ergebnis, daß diese Methode nur dann quantitative Ergebnisse liefert, wenn man für das Carotin eine entsprechende Korrektur anbringt.

Bei der Extraktion mit 89%igem Methylalkohol bestehen im Mittel 9,4% des experimentell gefundenen Carotins aus Xanthophyll, bei 92%igem Methylalkohol 6,0%, die als Korrektur abgezogen werden müssen.

Bei Anwendung von 95%igem Methylalkohol gehen bis zu 10% Carotine in Lösung.

Bei der Extraktion der grünen Pflanzenteile zur Isolierung der Carotine wurden 5,0 *g* (grüne Pflanze) und 0,05—0,5 *g* (Trockengewicht) angewendet. Unmittelbar nach dem Abwägen wurden die Pflanzenteile in Aceton gelegt, um enzymatische Reaktionen zu unterbinden.

Zur Extraktion werden die Pflanzen in einem Mörser mit Aceton (25 *ccm*) und Quarzsand (25 *g*) zusammengerieben. Der Extrakt kommt in einen 250 *ccm*-Erlenmeyerkolben und wird mit 20 *ccm* 95%igem, mit Kaliumhydroxyd gesättigtem Äthylalkohol versetzt. Diese Mazeration und Extraktion wird 3mal mit je 25 *ccm* Aceton und 2mal mit je 35 *ccm* Äther ausgeführt. Die Extraktion erfordert 12—15 Minuten. Der Brei und der Sand werden nun in einen Soxhletapparat gebracht; die Extraktion wird durch Erwärmen während 30—60 Minuten auf dem Wasserbad beendet. Dabei werden noch 30 γ oder weniger Carotine im Extrakt gefunden.

Die vereinigten Extrakte werden nun in einem 3 *l* fassenden Scheidetrichter mit 1,5 *l* destilliertem Wasser versetzt. Nach kräftigem Durchmischen läßt man 5 Minuten absitzen und zieht das Wasser in einen zweiten Scheidetrichter ab. Ist die Verseifung nicht vollständig, so fügt man noch 10 *ccm* mit Kaliumhydroxyd gesättigten Äthylalkohol hinzu. Der Inhalt des zweiten Scheidetrichters wird mit 100 *ccm* Äther extrahiert. Dieser Waschäther wird in den ersten Scheidetrichter gegeben. Die Ätherextrakte werden 4mal mit 500 *ccm* destilliertem Wasser gewaschen. Vor jedesmaligem Zugeben läßt man 3—4 Minuten absitzen.

[1]) Journ. Physical Chem. **38**, 1 (1934). — [2]) Plant Physiology **9**, 693 (1934). — [3]) E. S. Miller, Bot. Gazz. **96**, 447 (1935). — [4]) Untersuchungen über Chlorophyll. Methoden und Ergebnisse (1913).

Die Ätherlösung (150—200 *ccm*) wird nun in einem 500 *ccm*-Rundkolben im Vakuum auf 50—60 *ccm* eingeengt. Nach dem Messen gibt man die Lösung der Carotine in einen 100 *ccm*-Meßkolben und füllt auf. Die Lösungen werden noch am selben Tag untersucht.

Im Jahr 1931 beobachteten R. Kuhn und E. Lederer[1]), daß in Gräsern keine α-Carotine vorhanden sind. Eine Nachprüfung bestätigte diesen Befund.

Interessant ist an den Resultaten das sehr verschiedene Verhältnis der Carotine zu Xanthophyll, wobei Pflanzen aus gleichen Gattungen oder Spezies unter Umständen sehr große Unterschiede aufweisen können, z. B. bei

	β-Carotin : Xanthophyll
Setaria stramineofructa	1:4,10
Setaria italica	1:2,65
Dactylis glomerata	1:3,50
Zea mais L.	1:3,29
Sudangras	1:3,88
Festuca elatior	1:3,63
Hordeum Sativum	1:2,65

O. Frhr. v. Lupin.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

L. Fresenius. R. Strohecker.

Literatur. Walter Weiß, Stärkevorkommen, Bestimmungstabelle. 21 Seiten. Buchdruckerei Gittel, Dresden-A. 1935.

Die Eigenschaften der verschiedenen Stärkearten in dem hier zu besprechenden kleinen Heft so zusammengestellt, daß es möglich sein sollte, danach wenigstens in vielen Fällen unbekannte Stärkearten zu identifizieren, namentlich dann, wenn man auch noch auf die in der sonstigen Literatur gegebenen Abbildungen zurückgreift.

L. Fresenius.

Mit der Prüfung der vergällten Salze hat sich J. Prescher[2]) befaßt. Als allgemeine Vergällungsmittel kommen Mineralöl, Eisenoxyd oder Seifenpulver in Frage. Nach der Salzsteuer-Befreiungsordnung sind als Vergällungsmittel gestattet: Calciumsulfat, Soda, Krystallponceau R_6 (Wasserenthärtungsanlagen), Darmlake (Nachsalzen von Därmen), Lablake, Seife, Alaun oder Petroleum (Gerberei). Bei Mineralölen und Eisenoxyd werden 0,25 *kg*, bei Seifenpulver 1,0 *kg* auf 1 *dz* Salz verwendet. Bei Glaubersalz verwendet man 5 *kg* (calciniert 2,5 *kg*), bei Soda 2 *kg*. Von den übrigen Stoffen werden je 1 *dz* verwendet: 0,5 *g* Krystallponceau R_6 3,0 *kg* Darmlake oder Lablake, 5,0 *kg* Alaun 1,0 *kg* Seife, 0,1 *kg* Petroleum Als Mineralöl verwendet man nur hochsiedende, stark riechende Öle,

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **200**, 246 (1931). — [2]) Pharm. Zentralhalle **76**, 157 (1935).

(Entflammungspunkt nicht unter 21°). Eisenoxyd soll in verdünnter Salzsäure unlöslich sein. Seifenpulver, gemengt mit Salz im Verhältnis 1:100, ist in Wasser unlöslich. Zur Bestimmung scheidet man erst die Salzlösung ab und bestimmt dann die Fettsäuren. Glaubersalz und Alaun erkennt man an der Bariumchloridfällung. Für Alaun ist ferner die Blaufärbung von Hämatoxylin charakteristisch. Glaubersalz wird mit Hilfe der Sulfatbestimmung ermittelt, wobei das natürlich in Kochsalz vorkommende Glaubersalz (0,2—0,8%) zu berücksichtigen ist. Soda erkennt man an der alkalischen Reaktion, sie wird durch Titration gegen Methylorange bestimmt. Krystallponceau liefert mit konzentrierter Schwefelsäure eine blauviolette Farbe. Uranin, das als Zusatz zu Soda zum Herrichten von Badesalz verwendet wird, ist ein dunkelorangefarbenes Krystallpulver, das in wäßriger Lösung grün fluoresciert. Es wird in Mengen von 0,25 *kg* auf 3 *kg* Soda verwendet. R. Strohecker.

Die Bukettstoffe des Kirschwassers haben H. Mohler und W. Hämmerle[1]) in folgender Weise rein gewonnen: Aliphatische Aldehyde und einfache Ketone wurden mittels Bisulfits entfernt, die Ester wurden verseift. Die Säuren und niedrigmolekularen Alkohole wurden an Pottasche gebunden, die im Vakuum bei 140° entwässert worden war. Die verbleibenden, wasserunlöslichen Teile wurden dann in Äther gelöst; die Ätherlösung wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und hierauf getrocknet. Schließlich wurde das Lösungsmittel daraus im Vakuum entfernt. Der verbleibende, etwa 20 *mg*-% betragende Rückstand zeigte den Bukettgeruch in größter Reinheit. Nach mikrochemischen Feststellungen besteht der Rückstand mindestens aus drei Körpern, unter ihnen wurde Benzylalkohol identifiziert. Der Hauptgeruchsträger ist kein Alkohol, er ist pentanlöslich und siedet über 280° unter Zersetzung. Im Hochvakuum ist er destillierbar, gleichfalls auch mit Wasserdampf. R. Strohecker.

Mit dem Nachweis von Roggenmehl in Weizenmehl hat sich Th. von Fellenberg[2]) befaßt. Der Verfasser hat versucht, den Roggenmehlnachweis nach J. Tillmans dadurch zu verbessern, daß nicht eine Fällung des Trifructosans, sondern eine Bestimmung des aus ihm gebildeten Oxymethylfurfurols vorgenommen wird. Erschwert wird dabei die Beurteilung durch die Tatsache, daß Weizen Fructose und fructosehaltige Kohlenhydrate enthält. Der Verfasser hat die Bestimmung in folgender Weise durchgeführt: 10 *g* Mehl werden mit 50 *ccm* Wasser gut durchgeschüttelt und mit je 25 *ccm* Carrez-Lösung I (150 *g* Kaliumferrocyanid im Liter) und II (300 *g* Zinksulfat kryst. im Liter) nacheinander versetzt. 2,5 *ccm* des Filtrates erhitzt man 30 Minuten mit 1 *ccm* 5 n-Salzsäure im Wasserbad, darauf fällt man mit Phloroglucin-Salzsäure und oxydiert den Niederschlag am nächsten Tag mit Bichromat-Schwefelsäure. 1 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung = 1,49 *mg* Trifructosan. Weiterhin hat der Verfasser versucht, den Nachweis von Roggenmehl durch Bestimmung der relativen Viscosität wäßriger Mehlfiltrate zu erbringen, da Roggenaus-

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **26**, 70 (1935). — [2]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **25**, 260 (1934).

züge, wegen eines hohen Gehaltes an Roggengummi, sehr viscos sind. Es zeigte sich, daß die Viscosität von Roggenauszügen großen Schwankungen unterliegt, daß sie ferner mit der Zeit stark abfällt. Die Viscositätsmessung wurde wie folgt ausgeführt: 10 *g* Mehl werden in einem 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit 100 *ccm* Wasser 2 Minuten kräftig geschüttelt, so daß alle Knollen verteilt sind. Im Filtrat bestimmt man sofort bei 20° die relative Viscosität. Werte über 1,5 deuten auf Roggenmehlzusatz. R. Strohecker.

Mit dem Vorkommen von Diacetyl in Milchprodukten haben sich H. Mohler und E. Herzfeld[1]) befaßt. Mit einer verfeinerten, weiter unten angeführten Methode fanden die Verfasser in aromareicher Butter 0,0002—0,0004% Diacetyl. In aromareichem Rahm wurden die dreifachen Mengen angetroffen. Auch die zugehörige Buttermilch enthielt noch beträchtliche Mengen. Die Milch war, offenbar wegen der starken Verdünnung, diacetylfrei. Wiederholt wurden auch andere, nicht diacetylhaltige Butteraromastoffe angetroffen. Beim Altern einer Diacetyl-Hexanlösung wurde das Verschwinden der im sichtbaren Gebiet des Spektrums liegenden Absorptionsbande festgestellt. Die oben angeführte Methode (Nickeldimethylglyoxim-Probe) wird in folgender Weise durchgeführt: Man stellt sich zunächst eine Verdünnungsreihe her. In zwei Röhrchen gibt man je 1 *ccm* einer 0,1%igen Diacetyllösung. Zum zweiten, dritten usw. Röhrchen gibt man je 1 *ccm* Wasser. Dann pipettiert man aus dem zweiten Röhrchen nach dem Vermischen 1 *ccm* in Röhrchen drei, hierauf von Röhrchen drei in vier usw. Jedes Röhrchen der Reihe wird mit 1 *ccm* Chloroform versetzt. Nach dem Umschütteln setzt man je 0,5 *ccm* Hydroxylaminsulfatlösung (10%ig, frisch bereitet), nach dem Mischen 0,6 *ccm* Natronlauge hinzu und wartet 2 Minuten. Jetzt gibt man in jedes Röhrchen 0,5 *ccm* Nickelsulfatlösung (1%ig), setzt sofort 0,2 *ccm* n-Essigsäure zu und mischt. Nach 1 Stunde pipettiert man die Chloroformschicht ab, filtriert sie in ein Porzellanschälchen und dampft unter Blasen auf dem Wasserbad zur Trockne. Ein dunkelroter Fleck zeigt an, daß das aus dem Diacetyl gebildete Nickeldimethylglyoxim mit Chloroform ausgeschüttelt werden konnte. Empfindlichkeitsgrenze 0,03 *mg*. Zur Prüfung der zu untersuchenden Ausgangssubstanz (Butter, Rahm usw.) auf Diacetyl vermischt man die Butter oder Margarine mit dem zehnten Teil Alkohol und destilliert diese Menge, in der sich das Diacetyl befindet, ab. Mit dieser Lösung stellt man dann in obiger Weise Verdünnungen her. R. Strohecker.

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **26**, 34 (1935).

Bestimmung des Jodes der Luft.

Von

Dr. phil. **H. Cauer.**

Aus dem Hygienischen Institut im Hauptgesundheitsamt der Stadt Berlin.

[Eingegangen am 21. November 1935.]

Die Bestimmung des Jodes in der Luft wird im Prinzip nach den Angaben Th. v. Fellenbergs[1]) durchgeführt, d. h. es wird eine gemessene Menge Luft durch wäßrige Pottaschelösung geleitet und das darin aufgenommene Jod bestimmt. Hierbei wird nur das gasförmige Jod erfaßt und das in den Wassertröpfchen der Atmosphäre gelöste, bezw. das als Jodid-Ion, Jodit-Ion oder als Jodat-Ion vorliegende. Nicht erfaßt wird das an feste oder flüssige Schwebestoffe anorganischer oder organischer Art (Ruß) unlöslich gebundene. — Eine Reihe von Versuchen hat ergeben, daß man letzteres bei normalen Untersuchungen roher Luft vernachlässigen kann. — Für besondere Fälle sind Filter angegeben. Siehe weiter unten.

Wesentlich anders als von Th. v. Fellenberg angegeben ist die Art der Entnahme und die zur Verwendung kommende Entnahmeapparatur[2]). Letztere wurde zur Durchführung von Spurenanalysen auf meteorologischen, bioklimatischen Stationen oder auf Expeditionen möglichst leicht und handlich entwickelt. Ihr Antrieb erfolgt im allgemeinen maschinell, d. h. nicht mit der Hand. Nur in besonderen Fällen, z. B. bei Untersuchungen von Kraterexhalationen kann eine Handantrieb-Trage-Apparatur verwendet werden. Die Luft wird in capillarer Verteilung unmittelbar, ohne daß sie zuvor andere Apparateteile durchströmt, durch ein Waschgefäß mit Pottaschelösung gesaugt. Infolge der besonderen, röhrenförmigen Konstruktion[3]) desselben kann die Pottaschelösung ihrer Menge nach gering gehalten werden, selbst bei der Auswaschung größerer Mengen Luft in verhältnismäßig kurzer Zeit. Dies schließt die Einschleppung von merkbaren Mengen Jod durch gereinigte Pottasche praktisch aus. Weiterhin ermöglicht es aber auch eine leichtere und raschere Durchführung der nachfolgenden Analyse und damit erst Reihen- und Paralleluntersuchungen. Die Anwendung geringer Mengen Waschflüssigkeit ist außerdem besonders wichtig für Entnahmen bei erheblich

[1]) Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods (1926); vergl. auch diese Ztschrft. **65**, 326 (1924/25). — [2]) Diese Ztschrft. **103**, 166 (1935). — [3]) D. R. P. a.

unter 0° C. liegenden Temperaturen, da zur Verhinderung des Einfrierens die Pottaschelösung dann konzentriert werden muß. Bei Anwendung normaler Mengen Waschflüssigkeit in den gebräuchlichen Waschflaschen müßte hierzu die Pottaschemenge so stark erhöht werden, daß ein quantitativer Nachweis des Jodes in ihr kaum mehr möglich ist.

Die Entnahmeapparatur[1]) ist in drei Größenordnungen entwickelt und besteht aus einer Pfeifferpumpe, einem Universal-Elektroantriebsmotor mit Widerstand zum Gebrauch bei 70—220 Volt, einem Gasmesser nach Strelow (A. E. G., Berlin) oder nach Pintsch-Berlin, Ölspritzgefäß, Trockenrohr, röhrenförmigen auseinandernehmbaren Waschgefäßen verschiedenen Typs mit Halte- oder Standvorrichtung und beim Vorliegen beachtlicher Mengen störender Schwebestoffe einem Gasfilter oder einer Nutsche, Porendichte G 4 (Schott und Gen., Jena). Bei der Apparatur mit Handantrieb kann außer dem Motor auch der Gasmesser wegfallen. Das Antriebsrad erhält einen Handgriff und einen Tourenzähler zum Messen der hindurchgegangenen Luftmenge. Ein Traggestell ermöglicht das Anschnallen bei Gebrauch und Transport.

An anderer Stelle dieser Zeitschrift ist die Apparatur[2]) ausführlich beschrieben. Es erübrigt sich daher eine eingehende Wiederholung[3]). Alle Angaben betreffs der Entnahmeapparatur beziehen sich auf diese Veröffentlichung und sind dort[4]) einzusehen.

An weiterem apparativen Material sind notwendig: Bunsenbrenner für Gas oder Spiritus; Liebigkühler; Wasserbad- oder Heizplatte; eine Platinweinschale mit einem Fassungsvermögen von 75—100 *ccm*; eine kleinere Platinschale für etwa 40 *ccm*; Erlenmeyerkolben für 50—500 *ccm*: Bechergläser; Pipetten, eingeteilt bis 0,1 *ccm*, — 0,01 *ccm*, — 0,001 ccm; 20—30 Glührörchen von gleichem Glas (Färbung) mit abgeschrägtem Rand, einer Länge von 85 *mm* und einer lichten Weite von 6 *mm*; die gleiche Zahl ebensolcher Röhrchen mit einer lichten Weite von 8 *mm*: einige Meter guten festen Gummischlauches (Druckschlauch ist nicht notwendig) mit einer lichten Weite von etwa 8 *mm* bei Anwendung von Apparatur Größenordnung I und II, mit einer solchen von etwa 12 *mm* bei Größenordnung III. Falls neben dem Colorimetrieren auch titriert werden soll, kommt hinzu eine in 0,01 *ccm* eingeteilte Bürette mit Stativ.

An Reagenzien werden gebraucht: Jodfreier Alkohol 98—99%ig, Chloroform, Phenolphthaleinlösung, verdünnte Schwefelsäure, dest.

[1]) Die Apparatur ist zu beziehen durch A. Pfeiffer, Wetzlar, Fabrik für wissensch. Instrumente. — [2]) Die Apparatur wurde im Laufe von chemisch-bioklimatischen Arbeiten, die sich über die letzten acht Jahre erstrecken, entwickelt und angewendet. Siehe u. a. H. Cauer, Veröffentl. aus d. Gebiet d. Medizinalverwaltung **39**, H. 6 (1933). [3]) Da eine Nachprüfung von Verfahren und Apparatur durch E. Quitmann [diese Ztschrft. **103**, 258 (1935)] erfolgt ist, werden auch keine Beleganalysen über genügende Genauigkeit des Verfahrens angeführt. — [4]) Diese Ztschrft. **103**, 166 (1935).

Wasser, wäßrige Kaliumjodidstandardlösungen mit 1000 γ Jod in 100 *ccm* und 10000 γ Jod in 100 *ccm* — das sind 0,01308 *g* KJ in 1000 *ccm*, bezw. 0,1308 *g* KJ in 1000 *ccm* dest. Wasser, jodfreie Pottasche, Natriumnitrit. Falls neben dem Colorimetrieren auch titriert werden soll, kommen hinzu Stärkelösung (10%ig), Chlorwasser (frisch), 0,004 n-Natriumthiosulfatlösung.

Ausführung.

Zur Durchführung der Entnahme wird je nach der zu erwartenden Menge Apparatur Größenordnung I, II oder III verwendet, in besonderen Fällen die Handantriebsapparatur.

Vorschrift I: Beim Vorliegen größerer Jodmengen, d. h. über 2,5—3 γ Jod in 1 *cbm*, und falls keine Schnellentnahmen durchgeführt werden sollen, ist Größenordnung I mit Waschrohr Typ 3 am geeignetsten. Es werden mit ihr 200—400 *l* Luft in etwa einer Stunde ausgewaschen, das sind 3,3—3,6 *l* je Minute. Die Entnahmezeit wählt man möglichst so, daß etwa 1—3 γ Jod, bei Schnellentnahmen mindestens 0,5 γ Jod in die Pottaschelösung gelangen. — Schnellentnahmen in etwa 5 Minuten können also mit der Apparatur dieser Größenordnung nur durchgeführt werden, wenn über 30 γ, bezw. 0,03 *mg* Jod je 1 *cbm* Luft vorhanden sind. Für Daueruntersuchungen und solche im Freien, besonders auf Expeditionen, kommt die im Transport- bezw. Wetterschutzkasten eingebaute schwere Ausführung in Betracht, desgleichen für Untersuchungen in Inhalatorien usw., wo der Staub-, Salz- oder Säuregehalt der Luft Motor und Widerstand beschädigen könnte. Für Untersuchungen, die unter schnellem oder häufigem Ortswechsel durchgeführt werden müssen, ist dagegen die leichtere Ausführung geeigneter. Ist kein elektrischer Strom aus Netz- oder Akkuanschluß (Kraftwagen) vorhanden, so kann man beim Vorliegen von über 25 γ Jod in 1 *cbm* Luft die Handantriebsapparatur mit Traggestell und Waschrohr Typ 3 verwenden, also z. B. bei Untersuchungen von Kraterexhalationen u. a. In diesem Fall sind zu einer Entnahme gut 10 Minuten erforderlich, wobei 2—4 *l* Luft je Minute ausgewaschen werden. Ist der Jodgehalt ein wesentlich höherer, was bei Kraterexhalationen, Abgasen gewisser technischer Prozesse, wie Jodgewinnung aus Tang- oder Ölwasser (Rußland), überwiegend der Fall sein wird, so sinkt die Entnahmezeit selbstverständlich auf diejenige von Schnellentnahmen herab.

Zur Entnahme werden die einzelnen Teile der Apparatur so mit Schlauch verbunden und aufgestellt, daß beim Anlassen des Motors die Luft zunächst durch das Waschgefäß, dann durch die Pumpe, das Ölspritzgefäß und zuletzt erst durch den Messer strömt. Sodann wird das gesonderte, eichbare Beschickungsgefäß des Waschrohres normalerweise mit 10—15 *ccm* einer wäßrigen gut 13%igen Kaliumcarbonatlösung (2 *g* K_2CO_3 auf 15 *ccm* dest. Wasser) beschickt. Bei Entnahmen erheblich

unter 0° C, also besonders bei Versuchen in größeren Höhen (Meteor. Stat.), kann jedoch zum Schutz gegen das Einfrieren bis zu gesättigten Lösungen gegangen werden. Bei Temperaturen bis zu — 36° C sind bis jetzt gute Erfahrungen hiermit gemacht worden. — Ebenso kann man aber auch bei Temperaturen wesentlich über 0° C, und falls kein anormal hoher Kohlensäuregehalt der Luft vorliegt, zur Verkürzung der nachfolgenden Analyse mit einer 0,5%igen[1]) Kaliumcarbonatlösung arbeiten. In beiden letzteren Fällen verwendet man nur 10 *ccm* der Lösung. — Nach der Beschickung wird der Zeigerstand des Messers gemerkt und der Motor angelassen. Die Luft hebt nun die Pottaschelösung über das Luftverteilungsfilter des Waschrohres. Es bildet sich eine Schaumsäule, die etwa $^1/_3$ des Waschraumes ausfüllen soll und sich nicht von dem Filter abheben darf. Die Schnelligkeit der Auswaschung beträgt dann 200 bis 300 *l* je Stunde. Nachdem man am Zeigerstand des Messers festgestellt hat, daß eine genügende Menge Luft ausgewaschen ist, wird der Motor abgestellt und das Waschrohr von der Schlauchverbindung, bezw. dem Haltegestell, entfernt.

Nach der Entnahme läßt man nun die Pottaschelösung in einen Erlenmeyerkolben von 150—200 *ccm* Inhalt laufen, bezw. bläßt sie aus dem Rohr in diesen aus. Sodann spült man das Waschrohr mittels einer Spritzflasche 2—3 mal durch Einblasen von 10—20 *ccm* dest. Wasser aus, die der Pottaschelösung hinzugefügt werden. Man dampft nun letztere auf der Flamme[2]) ein, gibt 10—20 *ccm* Alkohol (98—99%ig) in die heiße Lösung und kocht kurz auf. Es ist darauf zu achten, daß die Alkoholdämpfe sich nicht entzünden, da dies die Weiterarbeit verzögert. — Sodann wird der Kolben heftig geschüttelt, am besten unter Verwendung eines Holzgriffes, bis die Pottasche erkaltet ist und unter Abscheidung des Alkohols einen zähen Brei bildet. Dieser Krystallbrei darf nicht sofort nach der Zugabe des Alkohols entstehen, da dann die quantitative Auswaschung des Kaliumjodids erschwert ist. Die Pottasche darf aber auch nicht flüssig in Lösung bleiben, da dies ihre Trennung vom Alkohol schwierig macht. Letzteren gießt man nun in eine Platinweinschale ab und fügt 1—2 kleine Tropfen des zähen Pottaschebreies oder einer gesättigten Pottaschelösung und etwa 10 *ccm* dest. Wasser hinzu. Danach erfolgt noch 1—2 mal in gleicher Weise eine Auswaschung[3]) der Pottasche im Kolben

[1]) Diese Konzentration wurde bei den Jodluftbestimmungen durch Th. v. Fellenberg (a. a. O.) und durch B. Bleyer, J. Schwaibold und B. Harder [Biochem. Ztschrft. **251**, 87 (1932)] angewendet. — [2]) Die Bestimmung des Jodes in der Waschflüssigkeit erfolgt nach Th. v. Fellenberg (a. a. O.) und wird hier für die praktische Anwendung bei der Luftanalyse beschrieben. — [3]) Solange man die Analyse noch nicht völlig beherrscht oder sie zu Übungszwecken ausführt, setzt man der Pottaschelösung vor der Auswaschung mit Alkohol einen Tropfen Phenolphthaleinlösung zu. Färbt sich dann die Pottasche bei Zusatz von Wasser nach der letzten Auswaschung nicht mehr rosa, so ist alles Jodid herausgelöst.

mit Alkohol unter Erhitzung bis zum Sieden und einmal kalt. Der Alkohol letzterer Waschungen wird gleichfalls in die Platinweinschale geschüttet und diese zum Abdampfen auf das Wasserbad gesetzt.

Beim Vorliegen von viel Chlor bezw. Chloriden in der Luft, wie bei Untersuchungen von Inhalationsräumen, wo Mutterlauge zerstäubt ist, wird der Alkohol nicht sofort in die Platinschale, sondern in einen kleineren Erlenmeyerkolben gegossen, eingedampft und wieder in einen Erlenmeyerkolben geschüttet; erst die dritte Auswaschung wird in die Schale gebracht. Die Pottaschelösung darf in diesem Fall auch nicht mit dem Alkohol aufgekocht werden und die Auswaschung muß stets schnell erfolgen, damit die Chloride nicht mit in die Schale und in die Endlösung gelangen können, wo sie die Färbung des Chloroformtröpfchens vermindern. — Beim Vorliegen von viel Brom, bezw. Bromiden in der Luft richte man sich nach den Angaben von J. F. Reith[1]) über die Jodanalyse von Salzen beim Vorliegen störender Mengen Brom. Bei meinen bisherigen Luftuntersuchungen konnte ich störende Brommengen noch nicht feststellen.

Nach dem Abdampfen bis zum feuchten Salzbrei wird die Platinweinschale durch die entleuchtete, aber nicht allzu heiße Flamme hin und her gezogen, bis der auftretende Geruch nach verbrannter organischer Substanz (Staub) verschwunden[2]) ist. Salzaufblähungen werden ohne Zugabe von Wasser mit einem Stößel an den Boden der Schale gedrückt und erneut erhitzt. Es ist darauf zu achten, daß die Pottasche nach dem Abdampfen gleichmäßig in der Schale verteilt ist, weiterhin, daß alle Teile der Schale, auch der Rand, möglichst gleichmäßig durch die Flamme gezogen werden und außerdem, daß die Schale nirgends zum Glühen kommt. Tritt dies ein, muß sie, um Jodverluste zu vermeiden, sofort aus der Flamme herausgenommen werden. Nach dem Erkalten werden nun einige Tropfen dest. Wasser zugegeben und mit dem Stößel so verteilt und verrieben, daß die Pottasche eine zähe Paste bildet. Nun fügt man einige Kubikzentimeter Alkohol (98—99%ig) hinzu und durchknetet die Paste gehörig mit dem Stößel, desgleichen überreibt man alle Teile der Schale. Danach wird der Alkohol in die kleinere Platinschale abgegossen und die Ausknetung mit Alkohol in der Weinschale noch 2mal wiederholt. Es ist hierbei darauf zu achten, daß die Paste weder körnig noch schleimig wird, da in beiden Fällen Teile der mit verbrannter organischer Substanz vermischten Pottasche beim Abschütten in die kleinere Platinschale gelangen. Ist sie körnig, so fügt man vor dem Abschütten einen Tropfen gesättigter Pottaschelösung hinzu oder haucht in die Schale und verreibt, bis die sandigen Teile der Pottasche eine Paste bilden. Ist die Substanz schleimig, so vermehrt man den wasserarmen Alkohol oder

[1]) Biochem. Ztschrft. **216**, 249 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 431 (1930). — [2]) Hat man Phenolphthalein zugesetzt, so muß dieses völlig verkohlt sein, da es sonst Bräunung in der zweiten Platinschale verursacht.

besser noch man dampft auf dem Wasserbad zur Trockne und wiederholt das Auswaschen, bezw. Auskneten. — Die kleine Platinschale wird nun mit dem Alkohol der drei Auswaschungen zum Abdampfen auf das Wasserbad gesetzt.

Hat man bei der Entnahme zur Beschickung der Waschrohre nur 10 *ccm* einer 0,5%igen Pottaschelösung benutzt, so kann man diese unmittelbar in die Platinweinschale geben, eindampfen und, wie eben beschrieben, weiter behandeln. Das Eindampfen und Ausschütteln im Erlenmeyerkolben fällt also in diesem Fall fort.

Ist der Alkohol in der kleinen Platinschale verdampft, so darf in ihr nur ein hauchartiger Rückstand an Pottasche verbleiben. Die Schale wird nun mit großer Vorsicht etwa 16mal gleichmäßig schnell durch die Flamme gezogen, bis der oben erwähnte Geruch verschwunden ist. Sie darf keinesfalls ins Glühen kommen.

Entsteht eine braune Färbung, so ist das erste Mal nicht genügend erhitzt worden, die Pottasche in der Weinschale beim Abgießen sandig oder schleimig gewesen oder der verwendete Alkohol nicht rein. Auf jeden Fall muß man bei einer Bräunung in diesem Stadium mit einem Jodverlust rechnen. Will man die Analyse fortführen, so muß man einige Körner Pottasche und dest. Wasser zusetzen und den Vorgang, also Eindampfen, Erhitzen und Auswaschen in eine kleine Platinschale, wiederholen, da sonst die Färbung des Chloroformtröpfchens durch die verbrannten organischen Reste verändert würde.

Entsteht keine braune Färbung in der kleinen Platinschale, so fügt man nach dem Erkalten aus einer in 0,01 *ccm* eingeteilten Pipette 0,3 *ccm* dest. Wasser hinzu, benetzt die Schale innen überall und gießt die Lösung in ein oben beschriebenes Glührörchen mit einer lichten Weite von 6 *mm* ab. Sodann werden mit einer in 0,001 *ccm* eingeteilten Pipette 0,02 *ccm* Chloroform und aus einer gleichen Pipette 0,05 *ccm* Schwefelsäure zugefügt. Die Schwefelsäure muß etwa dreifach normal sein und kurz zuvor mit einer Spur Natriumnitrit versetzt werden, so daß sie schwach danach riecht. Hiernach wird das Röhrchen am oberen Ende zwischen Daumen, Zeige- und Mittelfinger der linken Hand genommen und durch Schlagen mit den Fingern der rechten Hand auf das untere Ende hundertmal kräftig geschnellt. Chloroform und Wasser müssen hierbei eine Emulsion bilden. Sodann wird das Röhrchen sofort in einer kleinen Handzentrifuge zentrifugiert, damit das Chloroform unten zu einem klaren Tröpfchen zusammenläuft.

Anschließend pipettiert man aus der wäßrigen Kaliumjodidstandardlösung von 10000 γ (10 *mg*) Jod je Liter 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 *ccm*, bezw. weitere Zwischenstufen in gleiche Indikatorröhrchen wie die entnommene Probe, füllt mit dest. Wasser auf 0,3 *ccm* auf und behandelt in gleicher Weise wie die Probe. In diesen Röhrchen mit Standardlösungen zeigen die

Chloroformtröpfchen nun Farbintensitäten von 0,5 γ; 1 γ; 2 γ; 3 γ. Aus dem Vergleich der Farbintensität dieser Chloroformtröpfchen mit demjenigen der Probe kann nun deren Jodgehalt bestimmt werden. Am besten vergleicht man gegen einen weißen, leicht grüngelben Hintergrund, nicht in der grellen Sonne, aber bei Tageslicht oder bei einer starken Tageslichtbirne. Ein Colorimeter zu benutzen ist zu umständlich. Einige Übung genügt vollkommen, um bei einem Chloroformtröpfchen von 0,02 *ccm* noch 0,25 γ zu erkennen, bezw. zu unterscheiden und auf 0,1 γ zu schätzen. Diesem gefundenen Wert muß dann noch der entsprechende Prozentgehalt hinzugerechnet werden, der mit der Flüssigkeit an den Wänden der kleinen Platinschale haften bleibt. Er entspricht dem Prozentgehalt des haftenbleibenden Wassers und wird ein für alle Mal bestimmt durch Wägen der Schale mit 0,3 *ccm*, bezw. 1,0 *ccm* Wasser und nachdem dieses unter Benetzung der Wände ausgeschüttet ist. Es ist darauf zu achten, daß die Indikatorenröhrchen genügend geschnellt werden — sonst fällt die Farbintensität zu schwach aus —, daß die zu vergleichenden Chloroformtröpfchen gleich groß sind — kleine Tröpfchen täuschen durch starke Intensität der Farbe zuviel Jod vor —, und daß die Lösungen in den Röhrchen dasselbe Volumen besitzen.

Erwartet man mehr als 5 γ Jod, so wird die kleine Platinschale mit 1,0 *ccm* dest. Wasser ausgeschwenkt und die Lösung in das oben erwähnte Röhrchen mit 8 *mm* lichter Weite geschüttet. Man fügt 0,05 *ccm* Chloroform mit der in 0,001 *ccm* eingeteilten Pipette zu und verfährt wie oben beschrieben weiter. Als Vergleichsstandardlösung wird die zuvor genannte benutzt bei Werten bis zu 15 γ, wobei entsprechend mit dest. Wasser aufgefüllt wird, damit Probe und Vergleichslösung die gleiche Flüssigkeitsmenge besitzen. Bei Werten über 15 γ Jod wird die Standardlösung mit 100000 γ Jod (100 *mg*) je Liter benutzt, entsprechend abpipettiert, aufgefüllt, mit größerem Chloroformtropfen versehen und weiter behandelt wie eben beschrieben.

Will man dem colorimetrischen Nachweis einen titrimetrischen folgen lassen, was wegen der Nichtbeimengung störender Stoffe bei der Luftanalyse im allgemeinen nicht notwendig ist, so schüttet man den Inhalt des Glührörchens in ein 50 *ccm*-Erlenmeyerkölbchen, spült mit dest. Wasser nach, gibt einige kleine Tropfen frisch bereiteten Chlorwassers hinein, schüttelt, setzt ein kleines geglühtes Bimssteinkörnchen zu und kocht, bis kein Chlorgeruch mehr wahrnehmbar ist. Nach dem Erkalten soll die Flüssigkeitsmenge, die jetzt das Jod als Jodat enthält, 1 *ccm* betragen. Ihr setzt man einen kleinen Tropfen 10%iger Stärkelösung und ein kleines Körnchen Kaliumjodid zu. Das durch gegenseitige Oxydation und Reduktion von Jodid und Jodat freigewordene Jod — die sechsfache Menge des ursprünglich vorhandenen — wird nun mit 0,004 n-Thiosulfatlösung aus einer in 0,01 *ccm* eingeteilten Bürette titriert.

In gleicher Weise verfährt man mit den Vergleichs-Standardlösungen in den Glühröhrchen, wobei die Thiosulfatlösung jedesmal frisch eingestellt wird. Man muß so zu dem gleichen Ergebnis wie beim Colorimetrieren kommen, läuft allerdings bei nicht ganz frischem Chlorwasser oder bei Kaliumjodid, das Spuren von Jodat enthält, Gefahr, zu hohe Werte zu bekommen.

Vorschrift II: Beim Vorliegen geringer, aber zumeist noch übernormaler Jodmengen, wie in der Nähe jodhaltiger Solquellen, d. h. also von etwa 0,25—2,5 γ Jod in 1 *cbm* und falls keine Schnellentnahmen derselben durchgeführt werden sollen, ist Apparatur Größenordnung II mit Waschrohr Typ 4 am geeignetsten. Es werden mit ihr 2—4 *cbm* Luft in etwa 1 Stunde ausgewaschen, das sind 33—66 *l* je Minute. Wie bei Vorschrift I wählt man die Entnahmezeit möglichst so, daß etwa 1—3 γ Jod, bei Schnellentnahmen mindestens 0,5 γ Jod in die Pottaschelösung gelangen. Schnellentnahmen in etwa 5 Minuten können mit dieser Größenordnung also nur durchgeführt werden, wenn über 3 γ Jod in 1 *cbm* Luft vorhanden sind.

Zur Entnahme wird die Apparatur wie nach Vorschrift I aufgestellt. Das Beschickungsgefäß wird normalerweise mit 40—50 *ccm* der 13%igen wäßrigen Kaliumcarbonatlösung beschickt. Bei Temperaturen stark unter 0° C konzentriert man die Lösung entsprechend und geht auf 30 *ccm* Beschickungsflüssigkeit zurück. Bei trockener und warmer Luft gibt man zu den 50 *ccm* Lösung noch 50 *ccm* dest. Wasser hinzu. Die weitere Entnahme wird entsprechend gehandhabt wie nach Vorschrift I. Nach der Entnahme läßt man die Pottaschelösung in einen Erlenmeyerkolben von 300 *ccm* laufen, wäscht nach und analysiert wie in Vorschrift I angegeben.

Vorschrift III: Beim Vorliegen kleiner Jodmengen, wie sie bei Untersuchungen roher atmosphärischer Luft vorherrschen, d. h. unter 0,25 γ Jod in 1 *cbm* und falls keine Schnellentnahme derselben durch geführt werden soll, ist die Apparatur Größenordnung III mit Waschrohr Typ 5 am geeignetsten. Außerdem ist sie insbesondere geeignet für die Durchführung ständiger Reihenuntersuchungen auch anderer in geringer Menge vorliegender chemischer Stoffe der Luft auf bioklimatischen Stationen usw. Es werden mit ihr 5—10 *cbm* in etwa 1 Stunde ausgewaschen, das sind 83—166 *l* je Minute. Wie nach Vorschrift I wählt man die Entnahmezeit möglichst so, daß 1—3 γ Jod — bei Schnellentnahmen mindestens 0,5 γ Jod — in die Pottaschelösung gelangen. Bei einer jodarmen Luft sind diese Zahlen nicht einzuhalten, da dann unter Umständen 60 *cbm* ausgewaschen werden müssen, um 0,2 γ Jod in die Pottaschelösung gelangen zu lassen. — Für Schnellentnahmen in 5 Minuten ist diese Apparatur nur beim Vorliegen über etwa 1 γ Jod in 1 *cbm* Luft zu gebrauchen.

Zur Entnahme erfolgt die Aufstellung wie nach Vorschrift I. Als Beschickungsflüssigkeit werden normalerweise benutzt 100 *ccm* einer 6%igen wäßrigen Pottaschelösung. Bei Frost konzentriert man diese entsprechend und geht bis auf 40 *ccm* Lösung zurück. Bei trockener und warmer Luft kann die Lösung dagegen mit 50—100 *ccm* dest. Wasser verdünnt werden. Die weitere Entnahme wird entsprechend gehandhabt wie nach Vorschrift I.

Nach der Entnahme läßt man die Pottaschelösung in einen Erlenmeyerkolben von 500 *ccm* laufen, wäscht nach und analysiert wie bei Vorschrift I angegeben.

Reinigung der Reagenzien.

Zur Reinheitsprüfung der Reagenzien führt man zunächst eine blinde Analyse der doppelten Menge der im Höchstfall in Anwendung kommenden Pottasche durch. Kann hierbei kein Jod festgestellt werden, so sind alle Reagenzien praktisch jodfrei. Findet man Jod, so prüft man zunächst den Alkohol unter Zusatz weniger Tropfen Pottaschelösung. Ist er stark jodhaltig, wird er verworfen. Enthält er wenig Jod, so setzt man etwas gekörnte Pottasche zu und destilliert. Im allgemeinen ist Spiritus jodfrei. Um die störenden organischen Beimengungen zu entfernen, muß man ihn sowieso 4mal langsam über körnige Pottasche destillieren. Abgesehen von der anschließenden Prüfung auf Jod achte man nun darauf, ob beim Erhitzen in der kleinen Platinschale eine Bräunung eintritt. Ist sie auf den Alkohol zurückzuführen, dann destilliert man ihn erneut. — Enthält die Pottasche merkbare Mengen Jod, so verwirft man sie. Das gekörnte Mercksche Kaliumcarbonat „reinst" ist zumeist praktisch jodfrei. Besitzt man außer der jodhaltigen keine andere Pottasche, welcher Fall auf Expeditionen, bezw. auf abgelegenen Stationen durchaus eintreten kann, so arbeitet man mit einem Faktor. Ist der Jodgehalt hoch, so versucht man in diesem Falle die Pottasche zu reinigen. Hierzu löst man sie zu einer gesättigten Lösung in dest. Wasser und schüttelt mit Spiritus mehrfach aus. Darauf wird die Pottasche getrocknet und geglüht und der Spiritus wieder, wie eben gesagt, jodfrei gemacht. Tritt Mangel an Pottasche ein, so kann man die verwendete erneut gebrauchen, nachdem sie getrocknet und geglüht worden ist. Das Wasser reinigt man in gleicher Weise wie den Alkohol durch Destillieren über sehr wenig Pottasche. Die übrigen Reagenzien müssen in den zum Gebrauch kommenden Mengen praktisch jodfrei sein.

Objektive colorimetrische Kupferbestimmungen.

Von

C. A. Goethals.

[Eingegangen am 24. Oktober 1935.]

Der Zweck der nachstehend beschriebenen Untersuchungen war einerseits die Prüfung der Brauchbarkeit des von uns verwendeten objektiven Colorimeters und andererseits der Vergleich verschiedener colorimetrischer Bestimmungsmethoden für Kupfer.

Apparat.

Das von uns verwendete Instrument ist beschrieben worden von A. H. W. Aten, N. Galema und C. A. Goethals[1]). Es sind nachher einige Verbesserungen angebracht worden. Abb. 11 zeigt die nunmehrige Form des Apparates.

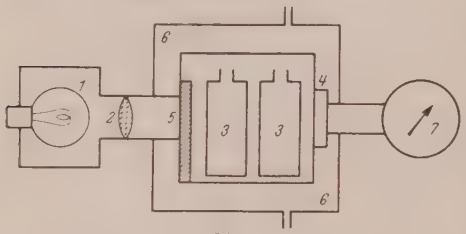


Abb. 11.

Das Licht einer Glühlampe (1) wird mittels einer Linse (2) konzentriert und fällt durch eine oder mehrere Küvetten (3) auf eine Photozelle (4). Verwendet wurde eine Selen-Sperrschichtzelle der Süddeutschen Apparatenfabrik. Es kann ein Lichtfilter in den Gang der Lichtstrahlen zwischengeschaltet werden (5). Da sich der Photostrom als abhängig von der Temperatur der Photozelle erwies, ist um die Zelle ein Wassermantel (6) angebracht worden. Auch die Küvetten sind von diesem Wassermantel umgeben. Es kann also die Lösung in der Küvette auf einer bestimmten Temperatur gehalten werden, was für die Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten höchst wichtig ist.

Der Photostrom der Zelle wird entweder einem Millivoltmeter zur Temperaturbestimmung (7) (Meßbereich 20 mV, Widerstand 1000 Ohm, 2×10^{-7} A sind abzulesen, 2×10^{-8} A zu schätzen) oder einem Mollschen Spiegelgalvanometer zugeführt und damit photographisch registriert. Aus dem Photogramm kann die Lichtabsorption zu jedem Zeitpunkt bestimmt werden, was für die Bestimmung der Geschwindigkeiten schnell verlaufender Reaktionen notwendig ist.

Für alle Bestimmungen wurden Küvetten aus Jenaglas mit angeschmolzenen Wänden verwendet. Inhalt 300 *ccm*, Schichtdicke 4 *cm*.

Der mittlere Fehler bei den Messungen des Photostroms beträgt etwa 0,15% der maximalen Stromstärke. Es wird dann auch die durchgelassene

[1]) Chem. Weekbl. **31**, 258 (1934).

Lichtmenge auf 0,15% genau bestimmt. Werden 50% des Lichtes absorbiert, so ist die Absorptionsmessung auf 0,3% genau.

Bestimmung mit Kupfersulfatlösung.

Ausführung der Bestimmung.

Es wird die Absorption einer schwach sauren Kupferlösung (z. B. 1 Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. $CuSO_4$) mit der Absorption von Standardlösungen verglichen.

Tabelle I.

Lichtabsorption von wäßrigen Kupfersulfatlösungen.
Schichtdicke 4 *cm*. Rotfilter Schott R. G. 2.

Molarität	U/U_0	U/U_{Wasser}	Absorption
—	0,837	1,000	
$0{,}67 \times 10^{-3}$	0,808	0,965	0,035
1,67	0,770	0,920	0,080
3,3	0,716	0,856	0,144
8,3	0,575	0,687	0,313

Bei einer Konzentration von 2×10^{-3} Mol. Cu je Liter ist die zu erreichende Genauigkeit 3%, bei einer Konzentration von 2×10^{-4} Mol. 25%.

Kupfer und Pyridin.

Kupfer bildet mit Pyridin in schwach sauren Lösungen eine blaue Komplexverbindung. Im alkalischen Milieu entsteht ein Kupferhydroxydniederschlag, der sich auch in konzentrierten Pyridinlösungen nicht löst. In neutralen oder sehr schwach sauren Lösungen entsteht eine Trübung von Kupferhydroxyd bei Zugabe kleiner Mengen Pyridin (bis 5 *ccm* Pyridin auf 300 *ccm* Lösung). Pyridin ist also eine genügend starke Base, um $Cu(OH)_2$ zu fällen und $CuPy_4$ ist nicht genügend komplex, um $Cu(OH)_2$ im alkalischen Milieu zu lösen. Gibt man zu neutralen Lösungen etwas mehr Pyridin zu, oder macht man die Lösung etwas stärker sauer (über 3×10^{-3} m an H_2SO_4), vergrößert man also die Menge des Pyridonium-Ions, so wird das Gleichgewicht $Py + H_2O \rightleftarrows PyH^+ + OH'$ so weit nach links verschoben, daß die OH-Konzentration zu klein wird, um $Cu(OH)_2$ zu fällen. Die Farbe der Lösungen ist stark abhängig von der Pyridinkonzentration (Tab. II, S. 172).

Bei dieser Säurekonzentration entsteht mit 0,5 *ccm* Pyridin in 300 *ccm* Lösung gar kein Komplex, und mit 10 *ccm* Pyridin (die Lösung ist dann 0,5 m in bezug auf Pyridin) wird fast alles Kupfer komplex gebunden. Ziemlich große Variationen der Menge des Reagenses ändern dann die Lichtabsorption nicht mehr merklich.

Es empfiehlt sich daher, viel Pyridin und nicht zu stark saure Lösungen zu verwenden (10 *ccm* Pyridin auf 300 *ccm* Lösung, 0,01 m an HCl). Auch Salze haben bei diesen Konzentrationen nur einen geringen Einfluß auf die Absorption. Zugabe von $MgSO_4$ gibt gar keine Änderung: macht man die Lösung 0,01 m an KCl, so verringert sich die Menge des durchgelassenen Lichtes von 0,330 auf 0,326, ist sie 0,1 m an KCl, auf 0,305.

Tabelle II.

Lichtdurchlassungsvermögen von Lösungen, die in 300 *ccm* enthalten: 5 *ccm* 0,1 m-$CuSO_4$-Lösung, 10 *ccm* n-Salzsäure und n *ccm* Pyridin. Rotfilter (R. G. 2.).

Pyridin *ccm*	U/U$_0$
—	0,769
0,5	0,770
1	0,663
2	0,442
5	0,343
10	0,328
15	0,328

Auf Grund der oben beschriebenen Versuche erscheint folgende Vorschrift für die colorimetrische Cu-Bestimmung mit Pyridin am zweckmäßigsten:

Zu der neutralen oder schwach sauren Kupferlösung, höchstens 0,01 m an HCl, bringt man 10 *ccm* Pyridin und verdünnt mit Wasser auf 300 *ccm*. Man vergleicht die Absorption dieser Lösung mit der von Standardlösungen, unter Vorschaltung eines orangeroten Filters.

Eine 10^{-5} m-Lösung von $CuSO_4$ absorbiert 1% mehr Licht als Wasser. Die Konzentration dieser Lösung kann auf 25% genau bestimmt werden. Die Konzentration einer 3×10^{-4} m-Kupferlösung ist auf 3% genau zu ermitteln.

Kupfer und Ammoniak.

Die Reaktion von Kupfer und Ammoniak ist vielfach zur colorimetrischen Kupferbestimmung verwendet worden[1]). Die blaue Farbe des durch Zugabe von Ammoniak zu neutralen Kupferlösungen entstehenden Komplexes erwies sich aber als inkonstant. Bei unseren Versuchen variierte das Lichtdurchlassungsvermögen U/U$_0$ von Lösungen, die $1{,}67 \times 10^{-3}$ m an Cu waren und 0,5 m an NH_3 (10 *ccm* 28%iges Ammoniak in 300 *ccm*) unter Vorschaltung eines orangeroten Filters (O. G. 2.) von 0,405 bis 0,420. Das Lichtdurchlassungsvermögen ändert sich auch mit der Zeit, im Mittel nahm es innerhalb von 7 Tagen von 0,410 auf 0,392 ab. Einige Versuche mit dem Zeiss-Stufometer zeigten uns, daß die Absorption im roten Teil des Spektrums zunimmt (Abb. 12, S. 173).

Diese Änderungen werden durch Aufnahme von CO_2 bedingt. Das Ammoniumcarbonat ist weit stärker ionisiert als Ammoniak, die Vergrößerung der NH_4-Konzentration bedingt eine Verstärkung der Absorp-

[1]) P. Karsten. Dissertation Groningen 1934, S. 93.

tion. Das Lichtdurchlassungsvermögen von Lösungen, wie oben $1{,}67 \times 10^{-3}$ m an Cu, 0,5 m an NH_3 und weiter 0,01 m in bezug auf CO_2 beträgt 0,384. Diese Lichtabsorption ändert sich kaum mehr mit der Zeit.

Tabelle III.

Lichtdurchlassungsvermögen und -absorption von Lösungen, die in 300 *ccm* enthalten: 10 *ccm* Pyridin und n *ccm* 0,1 m-$CuSO_4$-Lösung.

n	Mol. $CuSO_4$	U/U_o	U/U_{Wasser}	Absorption
—	—	0,840	1,000	—
0,1	$0{,}33 \times 10^{-4}$	0,812	0,967	0,033
0,2	0,67	0,790	0,941	0,059
0,3	1,00	0,773	0,920	0,080
0,5	1,67	0,736	0,877	0,123
1	3,33	0,672	0,800	0,200
2	6,67	0,568	0,675	0,325
3	$1{,}00 \times 10^{-3}$	0,483	0,575	0,425
5	1,67	0,332	0,395	0,605
10	3,33	0,188	0,158	0,842

Auch Zugabe anderer Säuren oder Ammonsalze bedingt Änderung der Lichtabsorption. Diese Änderungen sind unabhängig von der Natur des Anions, und nur eine Folge der zunehmenden NH_4-Konzentration, die eine zunehmende Absorption im roten Teil des Spektrums bedingt (Abb. 12). Es ist daher die Reaktion von Kupfer und Ammoniak für genaue colorimetrische Bestimmungen ohne weiteres nicht zu verwenden. Nimmt man aber durch Zugabe reichlicher Mengen von NH_4Cl an NH_4 sehr konzentrierte Lösungen, so bewirkt die Aufnahme von CO_2 keinen merklichen Effekt mehr. Man bekommt dann gut reproduzierbare und zeitlich konstante Werte für die Lichtabsorption.

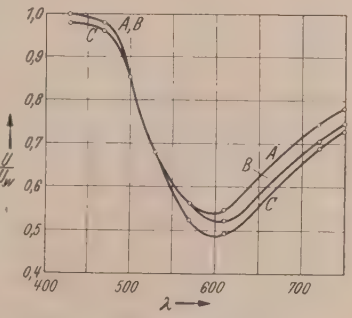


Abb. 12.

Lichtdurchlassungsvermögen von Cu-NH_3-Lösungen als Funktion der Wellenlänge.

A. Frische Lösung.
B. Dieselbe Lösung nach 7 Tagen.
C. Dieselbe Lösung mit NH_4HCO_3.

Schichtdicke 3 *cm*.

Änderung der Menge von NH_4Cl hat nur einen geringen Einfluß auf die Lichtabsorption, Vergrößerung der NH_4Cl-Konzentration von 15 *g* auf 25 *g* in 300 *ccm* hat eine Verminderung des Lichtdurchlassungsvermögens von etwa 1% zur Folge. Zugabe von Fremdsalzen, so weit diese keine unlöslichen Niederschläge bilden, hat auf die Absorption der

Lösungen mit NH_4Cl keinen Einfluß. Die genaue Innehaltung der NH_3-Konzentration ist aber sehr wichtig. 6 *ccm* 0,1 m-$CuSO_4$-Lösung geben mit 20 *g* NH_4Cl und 5 *ccm* 28%igem Ammoniak in 300 *ccm* ein Lichtdurchlassungsvermögen von 0,371, 8 *ccm* NH_3-Lösung 0,367, 10 *ccm* 0,362, 12 *ccm* 0,357 und 15 *ccm* 0,349.

Auf Grund der oben beschriebenen Versuche erscheint folgende Vorschrift für die colorimetrische Kupferbestimmung mit Ammoniak als die zweckmäßigste.

Zu der neutralen oder schwach sauren Kupferlösung gibt man 10 *ccm* 28%iges Ammoniak und 20 *g* NH_4Cl, verdünnt mit Wasser auf 300 *ccm* und vergleicht die Lichtabsorption dieser Lösung mit der von Standardlösungen, unter Vorschaltung eines orangeroten Lichtfilters.

Tabelle IV.

Lichtdurchlassungsvermögen und -absorption von Lösungen, die in 300 *ccm* enthalten: 10 *ccm* NH_3-Lösung (28%ig), 20 *g* NH_4Cl und n *ccm* 0,1 m-$CuSO_4$-Lösung. Schichtdicke 4 *cm*. Orangerotfilter O. G. 2.

Molarität Cu	n	U/U$_0$	U/U$_{Wasser}$	Absorption
	—	0,901	1,000	—
$3{,}3 \times 10^{-4}$	1	0,764	0,849	0,151
6,7	2	0,648	0,720	0,280
10,0	3	0,544	0,604	0,396
16,7	5	0,393	0,437	0,563
23,3	7	0,283	0,314	0,686
33,3	10	0,170	0,189	0,811

Bei einer Konzentration von 3×10^{-5} ist der mittlere Fehler der Cu-Bestimmung 25%, bei 5×10^{-4} etwa 3%, bei $1{,}5 \times 10^{-3}$ etwa 1%. Die Lichtabsorption dieser Lösungen ist größenordnungsmäßig dieselbe wie die der entsprechenden Cu-Pyridinlösungen. Ein Vorteil des beschriebenen Verfahrens mit NH_3 und NH_4Cl ist, daß man weitgehend unabhängig von dem Säuregrad der Kupferlösungen ist, ein Nachteil die ziemlich große Beeinflussung der Absorption durch Variation der NH_3-Menge.

Kupfer und Kaliumferrocyanid.

In einer neutralen Lösung eines Kupfersalzes entsteht mit K_4FeCy_6 eine rotbraune kolloide Lösung von Kupferferrocyanid. Diese ist gut geeignet zur colorimetrischen Kupferbestimmung[1]). Die Konzentrationsabhängigkeit der Absorption ist bei kleinen Kupferkonzentrationen nahezu linear. Die Farbe ist unabhängig von dem Überschuß des Blutlaugensalzes, wie Tab. V (S. 175) zeigt.

[1]) P. Karsten. Dissertation Groningen 1934, S. 96.

Tabelle V.

Lichtdurchlassungsvermögen und -absorption von Lösungen, die in 300 *ccm* enthalten: 5 *ccm* 0,002 m-$CuSO_4$-Lösung und n *ccm* 0,001 m-K_4FeCy_6-Lösung. Schichtdicke 4 *cm*.
Blaues Lichtfilter B. G. 1.

n	U/U_0	U/UWasser	Absorption
—	0,913	1,000	—
1	0,895	0,980	0,020
2	0,879	0,962	0,038
3	0,865	0,948	0,052
4	0,850	0,931	0,069
5	0,836	0,916	0,085
6	0,835	0,915	0,087
7	0,832	0,912	0,087
8	0,833	0,913	0,087
9	0,830	0,910	0,090
10	0,832	0,912	0,088

Beim Äquivalenzpunkt ist die Lösung $3{,}3 \times 10^{-5}$ m an Cu. Ein Übermaß von K_4FeCy_6 von 10^{-5} Mol. im Liter genügt, um alles Kupfer innerhalb einiger Minuten zu fällen.

Die Farbe ist sehr beständig, wenn nur wenig Elektrolyt vorhanden ist. Mischt man 300 *ccm* Wasser mit 1 *ccm* 0,5 m-$CuSO_4$-Lösung und 1 *ccm* 0,1 m-K_4FeCy_6-Lösung, so bleibt die Lichtabsorption während einiger Tage konstant, gibt man aber 15 *ccm* K_4FeCy_6-Lösung zu, so flockt das Kupferferrocyanid nach einigen Minuten aus. Auch andere Elektrolyte, wie KCl, bedingen eine ganz schnelle Ausflockung des Kolloids. Eisen oder Zink dürfen bei der Bestimmung nicht zugegen sein, da sie mit Ferrocyankalium Niederschläge bilden.

Vorschrift für die Ausführung der colorimetrischen Kupferbestimmung mit Ferrocyankalium.

Zu einer neutralen Lösung eines Kupfersalzes, die nicht mehr als die zehnfache Menge eines anderen Elektrolyten und kein Eisen oder Zink enthalten darf, gibt man für 300 *ccm* Lösung 1 *ccm* einer 0,1 m-Kaliumferrocyanidlösung. Die Absorption der kolloiden Kupferferrocyanidlösung wird unter Vorschaltung eines Blaufilters mit der Absorption von Standardlösungen verglichen.

Es kann auf diese Weise die Konzentration einer Lösung, die 3×10^{-6} m an Cu ist, auf 25% genau bestimmt werden. Bei einer Cu-Konzentration von 3×10^{-5} ist die Genauigkeit 3%, bei 2×10^{-4} etwa 1%.

Tabelle VI.

Lichtdurchlassungsvermögen und -absorption von Lösungen, die in 300 *ccm* enthalten: 1 *ccm* 0,1 m-K_4FeCy_6-Lösung und n *ccm* 0,001 m-$CuSO_4$-Lösung. Schichtdicke 4 *cm*. Blaufilter B. G. 7.

n	Molarität Cu	U/U_o	U/U_{Wasser}	Absorption
—	—	0,913	—	—
1	$0{,}33 \times 10^{-5}$	0,904	0,990	0,010
2	0,67	0,897	0,982	0,018
5	1,67	0,873	0,956	0,044
10	3,33	0,833	0,912	0,088
25	8,33	0,730	0,800	0,200
50	16,7	0,577	0,632	0,368

Kupfer und Dimethylglyoxim.

Bei der Oxydation von Dimethylglyoxim in schwach saurer Lösung entsteht ein Produkt, das mit Kupfer eine rotviolett gefärbte Verbindung gibt, etwa wie eine verdünnte Permanganatlösung[1]). Der erforderliche Säuregrad ist zu erreichen durch Zusatz von 0,5 *ccm* m-Schwefelsäure und 10 *ccm* einer 10%igen wäßrigen Pyridinlösung zu der neutralen Flüssigkeit, die auf 300 *ccm* verdünnt wird. Die Oxydation erfolgt am besten durch Persulfat mit Silbernitrat als Katalysator. Chlorat und Bromat erzeugen das Reaktionsprodukt gar nicht, Chromsäure und Bleiperoxyd nur in kleiner Menge.

Das Oxydationsprodukt ist ganz unbeständig, innerhalb einiger Minuten setzt es sich um. Dies zeigt sich, wenn es durch Oxydation mittels Bleiperoxyds entsteht. Nach der Filtration gibt Kupfer dann eine Rosafärbung, die bald verschwunden ist. Oxydiert man mit Persulfat und Silber, so verschwindet die Farbe fast ganz, wenn man das Silber mit Chlorid fällt. Eine schwache Färbung bleibt, da das Persulfat auch ohne Katalysator oxydiert.

Wählt man die Mengen Persulfat, Silber und Dimethylglyoxim richtig, so bleibt die Menge des Oxydationsproduktes einige Zeit nahezu konstant, nimmt nach etwa 15 Minuten erst langsam und allmählich schneller ab, bis alles Persulfat oder Dimethylglyoxim verbraucht ist. Als Endprodukt der Reaktion entsteht Aldehyd. Thiosulfat verzögert die Oxydation, die Farbe ist dann anfangs sehr schwach und nimmt später zu.

Das Oxydationsprodukt selbst ist nicht völlig farblos. Bringt man Persulfat und Silber in eine Dimethylglyoximlösung ohne Kupfer, so

[1]) S. G. Clarke und B. Jones, Analyst **54**, 333 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 137 (1930). — T. Callan und J. A. Russel Henderson, Analyst **54**, 650 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 138 (1930).

entsteht eine lichtbraunrote Farbe. Dies kann durch Schwermetalle in den Reagenzien verursacht werden. Diese geben gelbe oder braune Farben mit dem Oxydationsprodukt, die Rotviolettfarbe ist spezifisch für Kupfer.

In Tab. VII ist die zeitliche Änderung der Lichtabsorption für verschiedene Lösungen gegeben.

Tabelle VII.

Lichtdurchlassungsvermögen von Lösungen, die in 300 *ccm* enthalten: 0,5 *ccm* m-Schwefelsäure, 10 *ccm* 10%iger Pyridinlösung, 10 *ccm* 0,5%iger Lösung von Dimethylglyoxim in Alkohol und 5 *ccm* 0,001 m-$CuSO_4$-Lösung und A: 25 *ccm* 10%iger Persulfatlösung, 0,2 *ccm* 0,1 m-$AgNO_3$-Lösung, B: 10 *ccm* Persulfatlösung, 0,5 *ccm* $AgNO_3$-Lösung, C: 5 *ccm* Persulfatlösung und 1 *ccm* $AgNO_3$-Lösung.

Zeit in Minuten	U/U$_0$		
	A	B	C
1	0,505	0,458	0,429
2	0,508	0,458	0,429
5	0,497	0,459	0,432
10	0,499	0,459	0,440
15	0,499	0,461	0,450
20	0,501	0,469	0,459
40	0,514	0,496	0,506
60	0,530	0,523	0,546
80	0,549	0,550	0,585
100	0,576	0,595	0,625
200	0,695	—	—

Die Lösungen A und B zeigen sich während etwa 15 Minuten für die quantitative Kupferbestimmung geeignet. Bei Lösung C ist die maximale Farbintensität schon nach einer Minute erreicht, nachher nimmt die Absorption schnell ab.

Vorschrift zur Ausführung der Kupferbestimmung mit Dimethylglyoxim.

Zu einer Lösung, die 0,5 *ccm* m-Schwefelsäure und keine Schwermetalle außer einer unbekannten Menge Kupfer enthält, fügt man 10 *ccm* einer 10%igen Pyridinlösung, 10 *ccm* 0,5%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung, 10 *ccm* einer 10%igen Ammoniumpersulfatlösung, 5 *ccm* 0,01 m-Silbernitratlösung. Man bringt das Volumen auf 300 *ccm* und bestimmt innerhalb 10 Minuten die Lichtabsorption, die man mit der Absorption von Standardlösungen vergleicht. Die Messungen an den zu untersuchenden Lösungen und Standardlösungen muß man bei genau derselben Temperatur vornehmen.

Tabelle VIII.

Lichtdurchlassungsvermögen von Lösungen des Dimethylglyoximreagenses mit verschiedenen Kupfermengen. Schichtdicke 4 *cm*. Blaues Lichtfilter B. G. 7.

Kupferkonzentration Molarität	0,001 m-$CuSO_4$-Lösung *ccm*	U/U$_o$	
	Wasser	0,907	0,909
	Reagens	0,874	0,875
$0{,}167 \times 10^{-5}$	0,5	0,774	0,777
0,333	1	0,705	0,704
0,667	2	0,602	0,601
1,00	3	0,535	0,532
1,67	5	0,450	0,443
3,33	10	0,333	0,327

Bei einer Kupferkonzentration von 2×10^{-6} m ist die Genauigkeit der Bestimmung 3%, bei einer Konzentration von 5×10^{-7} m 25%. Diese Genauigkeit ist etwa 10mal so groß wie bei der Kupfer-Ferrocyankalium-Reaktion.

Silberbestimmung mit Dimethylglyoxim.

Die Reaktion des Oxydimethylglyoxims mit Kupfer kann auch zur Silberbestimmung verwendet werden. Man verwendet als Reagens eine Lösung derselben Mengen Pyridin, Schwefelsäure, Dimethylglyoxim und Persulfat wie bei der Kupferbestimmung, und dazu 2 *ccm* einer 0,01 m-Kupfersulfatlösung.

Tabelle IX.

Lichtdurchlassungsvermögen des Dimethylglyoximreagenses mit verschiedenen Mengen Silber.

Molarität Ag	U/U$_o$
Wasser	0,914
Reagens	0,709
$1{,}67 \times 10^{-6}$	0,684
$5{,}00 \times 10^{-6}$	0,650
$1{,}00 \times 10^{-5}$	0,608
$1{,}67 \times 10^{-5}$	0,570

Es kann eine Silberkonzentration von 1×10^{-5} m mit einer Genauigkeit von 10% bestimmt werden. Die Genauigkeit wird beeinträchtigt durch die relativ hohe Absorption des Reagenses. Die Genauigkeit der Methode beträgt nur etwa den zehnten Teil der Genauigkeit der entsprechenden Kupferbestimmung.

Kupferbestimmung auf Grund der katalytischen Beschleunigung der Reduktion von Ferri-Ion durch Thiosulfat.

Die Geschwindigkeit der Reduktion von Ferri-Ion durch Thiosulfat kann man colorimetrisch verfolgen. Man fügt eine bestimmte Menge

Rhodan zu. Hat man vorher die Lichtabsorption von Eisenrhodanidlösung als Funktion der Ferrikonzentration bestimmt, so kann man aus dem Verlauf der Lichtabsorption der reagierenden Flüssigkeit auf die in jedem Augenblick vorhandene Menge Ferri-Ion schließen. Die Absorption von Eisenrhodanidlösungen wird von vielen Faktoren stark beeinflußt, wie dem Überschuß an Rhodan, der Menge und der Natur der vorhandenen Säuren und Salze. Man muß daher darauf achten, daß immer unter genau denselben Verhältnissen gemessen wird.

Aus der Änderung der Ferrikonzentration ist die Reaktionskonstante zu errechnen. Die Reaktion $2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,S_2O_3'' \longrightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot} + S_4O_6''$ ist als monomolekular zu betrachten, wenn die S_2O_3''-Konzentration konstant ist. Es zeigte sich, daß die Reaktionskonstante anfangs sehr klein ist, schnell größer wird und am Ende wieder abnimmt. Einige Zeit ist sie nahezu konstant. Die Verhältnisse sind also verwickelter als aus obenstehender Gleichung folgen würde. Es entsteht allmählich eine Trübung von Schwefel. Bei richtig gewählten Konzentrationen ist dies aber erst nach Ablauf der Reaktion merklich.

Gibt man während der Reaktion Kupfer zu, so wird die Reaktionskonstante unmittelbar größer, und zwar um so mehr, je höher die Kupferkonzentration ist[1]). Man kann die Kupferkonzentration bestimmen aus dem Verhältnis der Konstanten vor und nach der Kupferzugabe. Diese Methode ist umständlich und ungenau, da auch ohne Kupferzugabe die Reaktionskonstante sich ändert.

Die zeitliche Änderung des Lichtdurchlassungsvermögens während der Reaktion vollzieht sich bei richtig gewählten Konzentrationen der reagierenden Stoffe und der Säure zwischen $U/U_0 = 0{,}350$ und $U/U_0 = 0{,}650$ nahezu linear. Man kann die Kupferkonzentration bestimmen aus dem Verhältnis der Tangenten der Linie U/U_0 als Funktion der Zeit, im Punkte der Kupferzugabe, wo die Linie einen Knick zeigt. Gute Konzentrationen sind im folgenden angegeben:

Vorschrift für die colorimetrische Kupferbestimmung auf Grund der katalytischen Beschleunigung der Reduktion von Ferrieisen durch Thiosulfat.

Zu einer Lösung von 15 *ccm* 0,0025 m-$FeCl_3$-Lösung, 10 *ccm* 0,05 m-Salzsäure, 10 *ccm* 0,5 m-KCNS-Lösung und 2 *ccm* 0,2 m-$Na_2S_2O_3$-Lösung in 300 *ccm* gibt man, wenn die Reaktion so weit fortgeschritten ist, daß etwa 40% des auffallenden Lichtes durchgelassen werden, die zu bestimmende Kupfermenge zu. Der Verlauf der Lichtabsorption vor und nach der Kupferbeigabe wird registriert. Man bestimmt die Tangenten

[1]) A. C. Oudemans, diese Ztschrft. **6**, 129 (1867). — Fr. L. Hahn und G. Leimbach, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 3070 (1922); vergl. diese Ztschrft. **98**, 137 (1934). — J. Holluta und A. Martini, Ztschrft. f. anorg. Chem. **140**, 206 (1924).

der Linie, die das Lichtdurchlassungsvermögen als Funktion der Zeit darstellt, im Punkt der Kupferzugabe.

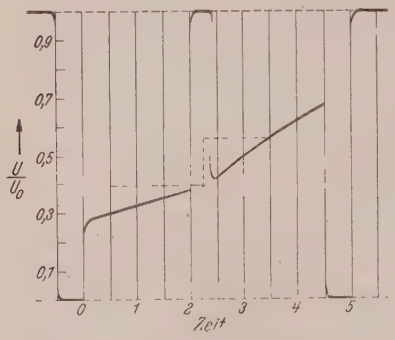


Abb. 13.

Verlauf der Lichtabsorption während einer Reaktion $Fe''' + Na_2S_2O_3$.

Die Lösung muß auf einer konstanten Temperatur von etwa 25° gehalten werden. Die Kupferkonzentration kann errechnet werden mit der empirischen Formel (aus den Werten von Tab. XI, S. 181, abgeleitet)

$$C = 0{,}50 \left(\frac{\text{Tang } 2}{\text{Tang } 1} - 1\right) + 0{,}23 \left(\frac{\text{Tang } 2}{\text{Tang } 1} - 1\right)^2 \times 10^{-6}.$$

Als Beispiel ist in Tab. X und in Abb. 13 der Verlauf einer Reaktion wiedergegeben.

Tabelle X.

Lichtdurchlassungsvermögen (U/U_0) und seine zeitliche Änderung ($U/U_0 : t$), Konzentration Fe (C), Änderung dieser Konzentration ($C : t$) und Reaktionskonstante K. Nach 2 Stdn. 15 Min. sind 5 *ccm* 0,0001 m-$CuSO_4$-Lösung zugefügt.

Stdn.	U/U_0	$\frac{U/U_0}{t}$	C	$\frac{C}{t}$	K
—	0,276	—	9,06	—	—
0,30	0,301	0,050	8,16	1,69	0,207
1,00	0,326	0,050	7,37	1,48	0,201
1,30	0,351	0,049	6,68	1,27	0,190
2,00	0,375	0,049	6,10	—	0,180
2,30	0,419	0,137	5,15	—	0,516
3,00	0,489	0,134	3,98	2,04	0,513
3,30	0,553	0,127	3,11	1,58	0,507
4,00	0,616	0,119	2,40	1,22	0,509
4,30	0,672	—	1,89	—	—

Tang. 1 = 0,49, Tang. 2 = 1,39.

$$C = 0{,}50 \times \left(\frac{1{,}39}{0{,}49} - 1\right) + 0{,}23 \left(\frac{1{,}39}{0{,}49} - 1\right)^2 \times 10^{-6}.$$

$C = 1{,}69 \times 10^{-6}$ Mol. Cu im Liter. (Zugefügt sind 5×10^{-7} Mol. Cu zu 300 *ccm* $= 1{,}67 \times 10^{-6}$ Mol. im Liter.

In Tab. XI (S. 181) sind alle Resultate unserer Kupferbestimmungen mittels dieser Methode vereinigt. Der mittlere Fehler der Resultate bei einer Kupferkonzentration von 3×10^{-7} m ist 15%, bei einer Konzentration von 2×10^{-6} m 7%. Obgleich diese Methode also die Bestimmung

sehr kleiner Kupferkonzentrationen gestattet, ist sie für die meisten Fälle wegen der sehr umständlichen Ausführung nicht zu empfehlen. Al, Zn, Ni und insbesondere As verzögern die Reaktion und dürfen daher nicht zugegen sein.

Tabelle XI.

Dargestellte Kupferkonzentrationen (Cu dar.) Tangente der Linien U/U_0 als Funktion der Zeit, daraus errechnete Konzentrationen (Cu ber.) und Fehler der Bestimmung dieser Konzentrationen (in %).

Cu dar.	Tang. 1	Tang. 2	$\frac{\text{Tang. 2}}{\text{Tang. 1}}$	Cu ber.	Fehler %
$0{,}17 \times 10^{-6}$	0,051	0,062	1,22	$0{,}12 \times 10^{-6}$	—30
„	0,048	0,061	1,27	0,14 „	—20
$0{,}33 \times 10^{-6}$	0,038	0,061	1,61	0,39 „	17
„	0,051	0,078	1,53	0,33 „	—
„	0,059	0,090	1,53	0,33 „	—
$0{,}50 \times 10^{-6}$	0,060	0,105	1,75	0,51 „	2
„	0,038	0,063	1,66	0,44 „	—12
„	0,050	0,074	1,48	0,30 „	—40
$0{,}80 \times 10^{-6}$	0,043	0,075	1,74	0,48 „	—40
„	0,042	0,090	2,14	0,83 „	4
„	0,055	0,092	1,67	0,44 „	—45
$1{,}67 \times 10^{-6}$	0,050	0,140	2,80	1,69 „	2
„	0,036	0,114	3,11	2,10 „	26
„	0,049	0,137	2,79	1,69 „	2
$3{,}33 \times 10^{-6}$	0,048	0,182	3,79	3,27 „	—2
„	0,052	0,207	3,98	3,50 „	5

Zusammenfassung.

Es sind verschiedene colorimetrische Bestimmungsmethoden für Kupfer mit unserem objektiven Colorimeter untersucht worden. Die Absorption einer Lösung ist mit diesem Instrument auf etwa 0,3% genau zu ermitteln. Ein Vergleich der zu erreichenden Genauigkeit bei verschiedenen Methoden ist im folgenden gegeben (Abb. 14 und 15, S. 182, Tab. XII).

Tabelle XII.

Mittlere Fehler der verschiedenen Bestimmungsmethoden.

Methode	Konzentration	Fehler %	Konzentration	Fehler %
Sulfat	2×10^{-4}	25	2×10^{-3}	3
Pyridin	1×10^{-5}	25	2×10^{-4}	3
Ammoniak	1×10^{-5}	10	4×10^{-4}	3
Ferrocyankalium . .	2×10^{-6}	25	3×10^{-5}	3
Dimethylglyoxim . .	5×10^{-7}	25	2×10^{-6}	3
Eisen — Thiosulfat .	2×10^{-7}	25	2×10^{-6}	7

Bei steigender Empfindlichkeit der Reaktion nehmen die Komplikationen rasch zu. Unter den von uns gewählten Bedingungen haben bei Kupfer und Ammoniak und bei Kupfer und Pyrydin Fremdsalze kaum einen Einfluß auf die Absorption. Bei der Ferrocyankaliummethode darf die Konzentration an Fremdsalzen höchstens 10^{-3} Mol. je Liter sein. Bei Dimethylglyoximlösungen soll der richtige Säuregrad peinlichst genau eingehalten werden, die Mengen der Reagenzien müssen genau abgemessen werden und es dürfen keine Stoffe zugegen sein, die auf die Persulfatoxydation Einfluß haben.

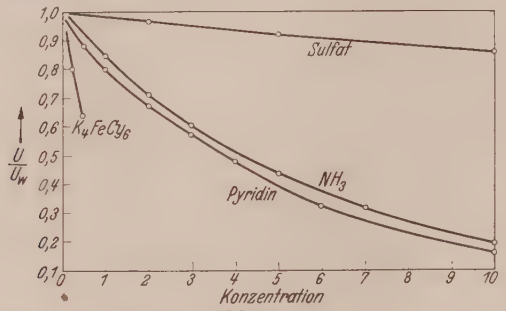


Abb. 14.

Lichtdurchlassungsvermögen als Funktion der Konzentration (*ccm* 0,1 m-$CuSO_4$-Lösung in 300 *ccm* Lösung). Schichtdicke 4 *cm*.

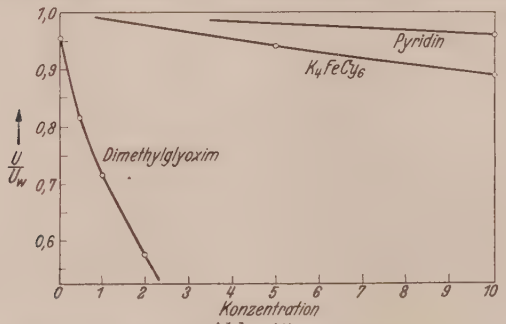


Abb. 15.

Lichtdurchlassungsvermögen als Funktion der Konzentration (*ccm* 0,001 m-$CuSO_4$-Lösung in 300 *ccm* Lösung). Schichtdicke 4 *cm*.

Der Verlauf der Reduktion von Ferrieisen durch Thiosulfat ist von so vielen Faktoren abhängig, daß diese für die quantitative Kupferbestimmung praktisch nie zu verwenden ist.

Schließlich möchte ich Herrn Prof. Dr. A. H. W. Aten, der diese Arbeit anregte, für sein ständiges Interesse und seine vielen wertvollen Ratschläge meinen herzlichen Dank aussprechen.

Amsterdam. Laboratorium voor Analytische Scheikunde der Gem. Universiteit, 21 Okt. 1935.

Die titrimetrische Bestimmung des Camphers (und des Hexetons) in Arzneigemischen.

Von

E. Schulek und R. Wolstadt.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Staatlichen Hygienischen Instituts, Budapest.

[Eingegangen am 7. November 1935.]

Die in der Literatur zur Bestimmung des Camphers angegebenen Verfahren sind meistens gravimetrische und polarimetrische.

Liegt eine einfache alkoholische Campherlösung oder ein Campheröl, mit optisch inaktivem Öl bereitet, vor, so ist zweifelsohne das polarimetrische Verfahren vorzuziehen, vorausgesetzt, daß es sich hier um die Bestimmung von natürlichem, also optisch aktivem Campher handelt.

In manchen Fällen ist das Isolieren des Camphers und das Wägen desselben nach dem Trocknen angeraten. Das Isolieren erfolgt je nach der Art des zu untersuchenden Präparates — in unserem Falle beim Campherspiritus — durch Verdünnen desselben mit Wasser, durch Aussalzen mit Kochsalz, Ammonsulfat oder Chlorcalcium, gegebenenfalls durch Ausfällen mit Bleiacetat. Der isolierte Campher kann gleich auf einem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen werden. Man kann aber auch so vorgehen, daß man den isolierten Campher in Äther oder in Pentan aufnimmt, die Lösung in geeigneter Weise trocknet und nach dem vollständigen Verjagen des Lösungsmittels den Rückstand wägt.

Der in Ölen oder in Salben gelöste Campher kann leicht mit Wasserdampf abdestilliert und in dem Destillat weiter, wie oben angegeben, bestimmt werden.

Bei unseren gravimetrischen Campherbestimmungen in Campherspiritus gehen wir so vor, daß wir in einem Scheidetrichter von 50 *ccm* Inhalt etwa 2 *g* der alkoholischen Campherlösung mit 10 *ccm* konz. $CaCl_2$-Lösung (80 *g* $CaCl_2.6\,H_2O$ + 20 *g* Wasser) versetzen und 5mal mit je 10 *ccm* Pentan ausschütteln. Die vereinigten Ausschüttelungen werden durch ein kleines, mit wenig trockenem Natriumsulfat bedecktes Wattefilter in einen gewogenen Erlenmeyerkolben von 100 *ccm* Inhalt filtriert. (Grobes Bimssteinpulver wegen des Siedeverzuges!) $^3/_4$ des Pentans werden unter gelindem Erwärmen vorsichtig abdestilliert; der Pentanrest wird durch Absaugen mittels eines mit konz. Schwefelsäure getrockneten Luftstromes entfernt und der Campher gewogen. Wir bemerken gleich, daß man das Absaugen gegen das Ende — wenn das Pentan durch seinen Geruch kaum mehr wahrzunehmen ist — jede halbe Minute unterbrechen muß, um das Gewicht des Kölbchens festzustellen. Dies wird so lange wiederholt, bis die Gewichtsabnahme des Kölbchens

einen konstanten Wert — im Falle von Campher etwa 1 *mg* — erreicht hat. Von den Wägungen wird diejenige als richtig angenommen, nach welcher der konstante Gewichtsverlust eingetreten ist. Mit dem beschriebenen Verfahren konnten wir nicht nur den Campher, sondern auch andere leicht flüchtige Bestandteile, wie Menthol, ätherische Öle usw. mit hinreichender Genauigkeit bestimmen. Über das Isolieren des Camphers, der ätherischen Öle und anderer leicht flüchtiger Bestandteile von Salben, Drogen usw. mittels Wasserdampfdestillation beabsichtigen wir in einer zweiten Abhandlung zu berichten.

J. Herzog und H. Tietz[1]) bestimmen den Campher gravimetrisch in der Weise, daß sie die campherhaltigen Pentanauszüge aus einem genau gewogenen, etwa 5 *g* festes Paraffin enthaltenden Erlenmeyerkolben abdestillieren. Der Camphergehalt wird aus der Gewichtszunahme des Paraffins berechnet.

Die Methoden der Literatur, welche auf die Volumen-, bezw. Gewichtszunahme des zur Ausschüttelung des Campherspiritus verwendeten Petroläthers usw. gegründet sind, können wir nur als Annäherungsmethoden bezeichnen [O. Schmatolla[2]), W. B. D. Penniman und W. W. Randall[3]), A. Arnost[4]), Ungarisches Arzneibuch IV. Ausgabe]. Recht brauchbar ist das Verfahren des Deutschen Arzneibuches VI zur Wertbestimmung der Campheröle. Der Camphergehalt wird aus der Gewichtsabnahme des auf dem Wasserbad getrockneten Öles berechnet.

Laurén und Idman[5]) titrieren den Campherspiritus bis zur bleibenden Trübung mit Wasser. M. L. Nichols und A. Stubblefield[6]) legen die durch den Camphergehalt verursachte Veränderung der Oberflächenspannung des Alkohols einer quantitativen Bestimmung zugrunde.

Die Bestimmung des Camphers auf chemischem Weg wird in der analytischen Praxis verhältnismäßig seltener ausgeführt.

Nach E. Susser[7]) vereinigt sich der Campher mit Salol zu einer äquimolekularen Verbindung; das überschüssige Salol kann zurückgemessen werden.

Nach dem Verfahren von L. Lautenschläger[8]) kocht man den Campher mit einem Überschuß von Benzhydrazin, welcher dann in einem aliquoten Teil des Reaktionsgemisches jodometrisch zurückgemessen wird.

Nach C. H. Hampshire und G. R. Page[9]) wird der Campher in mit Schwefelsäure angesäuerter alkoholischer Lösung mit 2,4-Dinitro-

[1]) Apoth. Ztg. **47**, 1592 (1933); vergl. diese Ztschrft. **101**, 311 (1935). — [2]) Apoth. Ztg. **16**, 290 (1901). — [3]) Journ. Ind. Eng. Chem. **6**, 926 (1914). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **12**, 532 (1906). — [5]) F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, III, 2. Aufl., S. 81 (1929). — [6]) Diese Ztschrft. **86**, 30 (1931). — [7]) Pharm. Zentralhalle **69**, 499 (1928); vergl. diese Ztschrft. **77**, 319 (1929). — [8]) Arch. der Pharm. **256**, 88 (1918). — [9]) Quart. Journ. Pharmac. Pharmacol. **7**, 558 (1934).

phenylhydrazin kondensiert, bezw. gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, bei 80° getrocknet und gewogen. Doch sind die Werte nach Angaben des Verfassers um 2% zu niedrig. Ein Nachteil dieses schönen Verfahrens ist, daß es zur Bestimmung des Camphers in Campheröl nicht unmittelbar verwendet werden kann; der Campher muß vielmehr vorher mittels Wasserdampfdestillation isoliert werden.

Die bekannte und einfache titrimetrische Hydroxylaminmethode zur Bestimmung der Carbonylgruppe von Aldehyden und Ketonen, welche von P. Petrenko-Kritschenko und S Lordkipanidze[1]), neuerdings von H. Schultes[2]) besonders nach Einführen des Bromphenolblaus als Indikator, warm empfohlen wird, konnte zur Bestimmung des Camphers in seiner angegebenen Form nicht herangezogen werden, da die Reaktion zwischen Campher und Hydroxylamin sehr träge ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann aber, wie schon K. Auwers[3]) bemerkte, durch Erwärmen beträchtlich erhöht werden.

Das Hydroxylaminverfahren von J. Walther[4]) diente ursprünglich zur Bestimmung von Carvon und Menthon. Die Methode wurde dann mit geringer Abänderung von H. C. Fuller[5]) zur Bestimmung von Campher übernommen. Der Campher wird in alkoholischer Lösung mit $NH_2OH.HCl$ und $NaHCO_3$ im Überschuß auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 2 Stunden wird das Reaktionsgemisch zuerst gegen Methylorange eingestellt, endlich der Überschuß an Hydroxylamin in Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator acidimetrisch bestimmt. Gleichzeitig muß auch ein Blindversuch gemacht werden.

J. Bougault und Bl. Leroy[6]) schütteln das Campheroxim mit Äther aus. Nach Abdunsten des Äthers wird das im Exsiccator getrocknete Oxim gewogen. Allerdings muß der mit dem Verfahren erhaltene Wert wegen der Flüchtigkeit des Camphers um 4% erhöht werden. Das soeben beschriebene Verfahren wird mit kleinen Abänderungen auch von M. Ruszkowski[7]) empfohlen.

Bei unseren Arzneimitteluntersuchungen haben wir oft die Aufgabe, den Campher auch in Gegenwart von Menthol, Thymol, leichtflüchtigen Estern usw. zu bestimmen. Zu diesem Zweck sind die in der Einleitung dieser Abhandlung erwähnten physikalischen Methoden sowie auch diejenigen chemischen Verfahren ungeeignet, welche den Campher in Form

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 1702 (1901). — [2]) Angew. Chem. **47**, 258 (1934); vergl. diese Ztschrft. **102**, 129 (1935). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **22**, 605 (1889). — [4]) Pharm. Zentralhalle **40**, 621 (1899); **41**, 613 (1900); vergl. diese Ztschrft. **82**, 391 (1930). — [5]) Chemistry and Analysis of Drugs and Medicines S. 611 (1920). — [6]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **8**, 49 (1928); vergl. diese Ztschrft. **87**, 383 (1932). — [7]) Sprawozdania Prac Dzialu Chemji Państwowego Zakladu Higjeny **2**, Nr 6 (1929); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 475 (1931).

einer seiner Verbindungen gravimetrisch bestimmen. Neben den Campherverbindungen scheidet sich nämlich immer etwas Menthol, Thymol usw. aus, welche Stoffe durch Auswaschen oder Ausschütteln nie vollständig entfernt werden können. Diese Stoffe verhindern, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind, übrigens leicht das Auskrystallisieren des Campherkondensats, sie sind darin oft leicht löslich und scheiden sich mit ihm in Form von öligen Tropfen aus.

Aus diesen Gründen wendeten wir uns dem Fullerschen titrimetrischen Verfahren zu. Schon die ersten orientierenden Versuche haben uns gelehrt, daß das Verfahren in seiner von Fuller angegebenen Ausführungsform für unsere Zwecke nicht geeignet ist. Auch wenn man mit reinem Campher arbeitet, kann man nur 86—88% der Einwage zurückerhalten. Nach sorgfältiger Nachprüfung der Reaktionsverhältnisse gelang es uns aber, ein titrimetrisches Oximverfahren auszuarbeiten, welches auch bei relativ kleinen Camphermengen befriedigende Resultate liefert.

Beschreibung des Verfahrens.

In einem Stehkolben von 100 *ccm* Inhalt mit angeschliffenem Rückflußkühler wird eine etwa 0,2 *g* Campher entsprechende Menge der Arzneimittelzubereitung eingewogen, mit 10 *ccm* Hydroxylaminlösung[1]), dann mit etwa 0,15 *g* $NaHCO_3$, endlich mit 1 Tropfen 0,1%iger Bromphenolblaulösung versetzt. Um den Siedeverzug, bezw. das Stoßen zu vermeiden, ist es ratsam, eine Glasperle in den Kolben zu werfen. Man erwärmt, bezw. kocht den Kolbeninhalt bei aufgesetztem Rückflußkühler, dessen Schliff mit 1 Tropfen Wasser als Dichtungsmittel befeuchtet worden ist, mit einer ganz kleinen, offenen Bunsenflamme 4 Stunden lang. (Ein lebhaftes Kochen ist allerdings zu vermeiden!) Die anfangs blaue Farbe des Reaktionsgemisches wird mit dem Fortschreiten der Reaktion allmählich grün, um später gelb zu werden. Ist die Flüssigkeit gelb geworden, so gibt man zur Lösung aus einer Pipette durch den Rückflußkühler tropfenweise so viel alkoholische Natronlauge (2 *ccm* 10%ige NaOH-Lösung + 8 *ccm* Alkohol von 96 Vol.-%), daß die gelbe Farbe des Reaktionsgemisches in Grün umschlägt. Dies wird nötigenfalls mehrmals wiederholt. Beim genauen Vorgehen erscheint die Flüssigkeit nach 4 Stunden gelblichgrün. Die abgekühlte Lösung wird nun mit 1—2 Tropfen 10%iger Salzsäure eben angesäuert und mit kohlensäurefreier 0,1 n-Natronlauge (Bromphenolblau als Indikator), genau neutralisiert. Auf die gleiche Übergangsfarbe wird gleichzeitig ein 10 *ccm* betragender Anteil der verwendeten Hydroxylaminlösung mit 1 Tropfen Bromphenolblau

[1]) Man löst 2 *g* Hydroxylaminhydrochlorid in 10 *ccm* Wasser und fügt der Lösung 50 *ccm* Weingeist von 96 Vol.-% zu. Das so bereitete Reagens ist, in gut verschlossener Flasche und im Dunkeln aufbewahrt, längere Zeit haltbar.

eingestellt. Dieser Blindversuch dient zur Titerstellung der Hydroxylaminlösung. Nun werden beide eingestellten Lösungen mit je 0,10 *g* Phenolphthalein und 2—3 Tropfen einer 0,1%igen Tropäolinlösung versetzt und mit 0,1 n-Lauge bis zur bleibenden Rosafärbung titriert. Aus der Differenz beider Ablesungen kann der Camphergehalt berechnet werden. 1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge = 0,0152 *g* Campher.

Zur Erläuterung des oben beschriebenen Verfahrens möge noch folgendes hinzugefügt werden:

Ein allzugroßer Überschuß an Natriumbicarbonat, welches zur Freimachung des Hydroxylamins dient, ist zu vermeiden. Die Lauge muß nach den Versuchen vorteilhafter nachträglich ergänzt werden, um die zur vollständigen Kondensation geeignete Alkalität zu sichern. Ein Blindversuch zur Titerstellung der verwendeten Hydroxylaminlösung kann schon wegen der Einstellung auf die gleiche Übergangsfarbe nicht unterlassen werden. Die rote Übergangsfarbe ist bei der Bestimmung des Hydroxylaminüberschusses mittels 0,1 n-Lauge leichter von Grün, als von Blau nach Rot zu beobachten. Darum wird das Hinzufügen des Tropäolins, dessen Mischfarbe mit Bromphenolblau grün ist, angeraten.

Mit dem beschriebenen Hydroxylaminverfahren haben wir eine Reihe von Bestimmungen teils mit reinem Campher, teils in Gegenwart von Ölen, Menthol, Thymol, Methylsalicylat, Menthylvalerianat (Validol) ausgeführt. Die Resultate (Tab. I, S. 188) sind befriedigend ausgefallen.

Das Hexeton, eine in seiner chemischen Struktur dem Campher nahestehende Verbindung (3-Methyl-5-isopropylhexeton) konnte mit dem gleichen Verfahren auch sehr genau bestimmt werden.

Die Methode zur Bestimmung der beiden genannten Stoffe kann aber in Gegenwart von Salol, von schwachen Säuren oder Basen nicht verwendet werden.

Im letzteren Fall muß der Campher vorher isoliert werden.

Der Camphergehalt eines „Linimentum saponato-camphoratum" (Opodeldok), das nach der Vorschrift des neuen Ungarischen Arzneibuches — IV. Ausgabe — aus Campher, Spiritus, Seife, Ammoniak, ätherischen Ölen[1]) bereitet wurde, konnte folgenderweise bestimmt werden.

In einem größeren Wägegläschen mit eingeschliffenem Glasstöpsel werden etwa 4 *g* des zu untersuchenden Liniments (etwa 0,1 *g* Campher entsprechend) genau eingewogen, dann in eine größere Reibschale (Durchmesser 20 *cm*), mit Hilfe von wasserfreiem Natriumsulfat übergespült. Man vermischt innigst, bezw. „trocknet" die Untersuchungssubstanz zusammen mit etwa 60 *g* wasserfreiem Natriumsulfat (man verwende eher mehr, als zu wenig Natriumsulfat!), führt in eine entsprechende

[1]) Genaue Zusammensetzung: Natronseife 7%, Salmiakgeist (10%ig) 2,5%, Rosmarin- und Lavendelöl je 0,5%, Campher 2,5% in konz. Weingeist.

Tabelle I.

Bezeichnung des Gemisches	Einwage Gemisch g	Einwage Campher g	Beigemengte Stoffe g	Gefunden g	Gefunden in % der Einwage
Campher	—	0,2096	—	0,2083	99,3
„	—	0,2154	—	0,2128	98,8
„	—	0,3082	—	0,3040	98,6
„	—	0,2334	—	0,2325	99,6
Campherspiritus	1,9046	0,1905	—	0,1900	99,8
„	1,9250	0,1925	—	0,1930	100,3
„	1,8996	0,1900	—	0,1906	100,4
„	2,1604	0,2160	—	0,2177	100,8
Campher Menthol	—	0,2272	0,25 g Menthol	0,2220	97,7
„ „	—	0,2608	0,25 g „	0,2558	97,9
Campher Thymol	—	0,2014	0,25 g Thymol	0,1991	98,9
„ „	—	0,1924	0,25 g „	0,1900	98,7
Campher Methylsalicylat		0,2000	0,25 g Methylsalicylat	0,1961	98,0
„ „	—	0,2140	0,25 g „	0,2098	98,0
Validol camphoratum	2,0488	0,2049	Zusammensetzung:	0,1976	96,4
„ „	1,9878	0,1988	10% Campher 63% Methylvalerianat 27% Menthol	0,1931	97,1
Campheröl	1,0636	0,2127	—	0,2067	97,2
„	0,9504	0,1901	—	0,1870	98,0
„	1,0596	0,2119	—	0,2067	97,6
„	1,1464	0,2313	—	0,2250	97,3
Hexeton	—	0,2060	—	0,2067	100,3
„	—	0,2062	—	0,2052	99,6

Tabelle II.

Einwage Opodeldok g	Gesamte ätherische Stoffe Angegeben	Gesamte ätherische Stoffe Gefunden	Campher Angegeben	Campher Gefunden
4,154	0,1454 g 3,5%	0,1610 g 3,88%	0,1038 g 2,5%	0,0926 g 2,23%
4,055	0,1420 g 3,5%	0,1540 g 3,80%	0,1016 g 2,5%	0,0897 g 2,21%

Soxhlet-Extraktionshülse über und verschließt dieselbe mit einem Wattebausch. Nun wird der Soxhlet-Apparat zusammengestellt, indem man die Schliffe desselben mit 80%iger $CaCl_2$-Lösung als Dichtungsmittel befeuchtet. Die Extraktion mit Pentan wird so lange (etwa 20 Stunden) fortgesetzt, bis alle pentanlöslichen Substanzen extrahiert worden sind.

Haben wir richtig gearbeitet, d. h. wurde das Liniment genügend getrocknet, so ist die Pentanlösung vollkommen klar und durchsichtig. Nun wird das Pentan bis auf etwa 20 *ccm* abdestilliert, der Rest in einem gewogenen, etwas grobes Bimssteinpulver enthaltenden, zur Campherbestimmung verwendbaren Kolben durch ein mit wenig trockenem Natriumsulfat bedecktes Wattefilter filtriert und der Soxhletkolben mit wenig Pentan nachgespült. Nach Verdunsten bis auf etwa 10 *ccm* wird der Rest des Pentans durch Absaugen mittels eines über konz. Schwefelsäure geleiteten Luftstromes verjagt; die pentanlöslichen Substanzen werden, wie schon oben beschrieben, gewogen. Der Campher kann endlich nach dem beschriebenen Oximverfahren titrimetrisch ermittelt werden. Man gibt also 10 *ccm* Hydroxylaminlösung in den Kolben und geht wie üblich vor. Ein Handelspräparat (Opodeldok) ergab nach diesem Verfahren die in der Tab. II (S. 188) zusammengestellten Ergebnisse.

Auf Grund der in den Tabellen I und II (S. 188) mitgeteilten Resultate kann das beschriebene titrimetrische Oximverfahren zur Untersuchung campherhaltiger Arzneimittel als eine recht brauchbare Methode empfohlen werden.

Die potentiometrische Bestimmung von Selenocyaniden neben Cyaniden.

Von

Raluca Ripan-Tilici.

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität zu Cluj, Rumänien.

[Eingegangen am 25. Oktober 1935.]

Sowohl die Möglichkeit einer konduktometrischen Bestimmung[1]) von Selenocyaniden neben Cyaniden, als auch die Schärfe und Größe des Umschlags des Potentials bei der potentiometrischen Bestimmung[2]) der Selenocyanide zeigen, daß die getrennte Bestimmung beider Ionen auch auf potentiometrischem Weg möglich sein muß.

In der Tat erhält man durch Hinzufügen von Silbernitratlösung in kleinen Anteilen zu einer Mischung von Cyanid- und Selenocyanidlösung drei verschiedene Maxima.

Das erste Maximum entspricht der Umwandlung des Cyanides in $[Ag(CN)_2]'$, das zweite Maximum entspricht der quantitativen Fällung von AgSeCN und das dritte der quantitativen Fällung von AgCN.

Es ist zu bemerken, daß die dem ersten Maximum entsprechenden *ccm* nicht genau ½ Cyanid angeben, sondern daß das Maximum früher

[1]) Raluca Ripan-Tilici, diese Ztschrft. **100**, 405 (1935). – [2]) Raluca Ripan, diese Ztschrft. **94**, 331(1933).

eintritt. Demzufolge kann dieser erste Punkt nicht zur Berechnung des Cyanids durch Verdoppelung wie im einfachen Fall der Cyanidtitrationen, sondern nur zur Berechnung der Selenocyanide dienen. Man benutzt nämlich für die Fällung des Selenocyanids die *ccm* des Reagenses zwischen dem ersten und zweiten Maximum $a = (Max_2 - Max_1)$. Für die Berechnung des Cyanids zieht man entweder den Unterschied zwischen dem dritten Maximum und der für die Silberselenocyanidfällung verbrauchten $AgNO_3$-Menge $b = Max_3 - a$ heran, oder aber man addiert die dem ersten Maximum entsprechenden *ccm* zu der Differenz zwischen den dem dritten und dem zweiten Maximum entsprechenden *ccm* $(Max_3 - Max_2) + Max_1 = b$.

Daß das erste Maximum nicht der völligen Umwandlung von CN' in $[Ag(CN)_2]'$ entspricht, kann dadurch erklärt werden, daß die Dissoziationskonstante der Komplexverbindung kleiner wäre als das Löslichkeitprodukt von AgSeCN.

Wenn man kleine Mengen Reagens (0,1 *ccm*) in der Nähe des ersten Maximums hinzufügt, bildet sich das Maximum, aber die Lösung bleibt weiter klar, d. h., daß sich noch kein Silbercyanid gebildet hat, dessen Vorhandensein durch eine Trübung der Lösung bewiesen wird.

Die Ausscheidung von AgSeCN verzögert sich immer bei Hinzufügen des ersten Reagensanteils, namentlich, wenn dieser nur 0,1 *ccm* beträgt.

Tabelle I.

0,08569 *g* KSeCN und 0,06152 *g* KCN wurden mit 0,1 m-$AgNO_3$-Lösung titriert.

0,1 m-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	E Millivolt	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	Bemerkungen	0,1 m-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	E Millivolt	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	Bemerkungen
0	— 750			10,1	135	150	
1	700			10,2	70	650	Max_2
4	550			10,3	68,75	12	
4,4	500	500		12	— 55		
4,5	450	1300	Max_1	14	— 21		
4,6	320	700		14,5	+ 5		
4,7	250			14,6	16,15	238	
7	235			14,7	40	1300	Max_3
10	150			14,8	170	650	
				14,9	235		

1. Maximum bei 4,566 *ccm*;
2. Maximum bei 10,143 *ccm*;
3. Maximum bei 14,762 *ccm*;

a. $Max_2 - Max_1 = 5{,}577$ *ccm* $AgNO_3$-Lösung für die angewendete Menge KSeCN; berechnet: 5,582 *ccm*;

b. $Max_3 - a = 9{,}185$ *ccm* $AgNO_3$-Lösung für die angewendete Menge KCN; berechnet: 9,19 *ccm*.

Tabelle II.

0,04129 *g* KSeCN und 0,02518 *g* KCN wurden mit 0,1 m-$AgNO_3$-Lösung titriert.

0,1 m-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	E Millivolt	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	Bemerkungen	0,1 m-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	E Millivolt	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	Bemerkungen
0	— 700					300	
0,5	650			4,5	120	820	Max_2
1,5	550			4,6	38	0	
1,7	500			4,7	38		
1,8	450	500		5,5	— 24		
1,9	230	2200	Max_1	6,2	+ 13		
2	225	50		6,3	30		
3	210			6,4	75	450	
4	190			6,5	245	1700	Max_3
4,4	150			6,6	270	250	
				6,7	280		

1. Maximum bei 1,844 *ccm*;
2. Maximum bei 4,539 *ccm*;
3. Maximum bei 6,446 *ccm*;

a. $Max_2 - Max_1 = 2{,}695$ *ccm* $AgNO_3$-Lösung für die angewendete Menge KSeCN; berechnet: 2,69 *ccm*;

b. $Max_3 - a = 3{,}751$ *ccm* $AgNO_3$-Lösung für die angewendete Menge KCN; berechnet: 3,76 *ccm*.

Tabelle III.

0,04129 *g* KSeCN und 0,02518 *g* KCN wurden mit 0,1 m-$AgNO_3$-Lösung titriert.

0,1 m-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	E Millivolt	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	Bemerkungen	0,1 m-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	E Millivolt	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	Bemerkungen
0	— 700					250	
0,5	650			4,5	125	770	Max_2
1	612			4,6	48	20	
1,5	550			4,7	46		
1,7	500			6	— 5,8		
1,8	450	500		6,2	+ 7,6	179	
1,9	230	2200	Max_1	6,3	25,5	495	
2	230	0		6,4	75	1700	Max_3
4	190			6,5	245	300	
4,4	150			6,6	275		
				6,7	285		

1. Maximum bei 1,843 *ccm*;
2. Maximum bei 4,542 *ccm*;
3. Maximum bei 6,446 *ccm*;

a. $Max_2 - Max_1 = 2{,}699$ *ccm* $AgNO_3$-Lösung für die angewendete Menge KSeCN; berechnet: 2,69 *ccm*;

b. $Max_3 - a = 3{,}747$ *ccm* $AgNO_3$-Lösung für die angewendete Menge KCN; berechnet: 3,76 *ccm*.

Bei Berechnung in der oben erwähnten Weise, stimmen die experimentell erhaltenen Ergebnisse mit den theoretischen Werten sehr gut überein.

Als Indikatorelektrode habe ich einen Silberdraht benutzt, als Vergleichselektrode die Normalelektrode. Im Laufe der Titration wird stark geschüttelt.

Die Verkleinerung des Adsorptionsphänomens ist durch die krystallinische Form von AgSeCN, wie auch durch die in dieser Richtung weniger starke Wirkung von AgCN verursacht.

Die erhaltenen Sprünge sind, wie man leicht aus den vorstehenden Tabellen ersehen kann, genügend groß, um die vorgeschlagene Bestimmungsmethode als genau bezeichnen zu können.

Neue Indikatoren zur direkten Titration von Wolframat mittels Bleinitrats.

Von

Z. Raichinstein und N. Korobow[1]).

Laboratorium für quantitative Analyse des Chemisch-Technologischen Instituts zu Iwanowo (U. S. S. R.).

[Eingegangen am 23. Oktober 1935.]

In den letzten Jahren haben wir eine Reihe von Arbeiten über die Bestimmung von Molybdän und Wolfram veröffentlicht[2]). Als Grundlage der von uns ausgearbeiteten Bestimmungsmethoden für Molybdän, bezw. für Wolfram, diente die Bildung von Bleimolybdat, bezw. Bleiwolframat, deren Eigenschaften sie für die Anwendung der Titrations-Adsorptionsmethode nach K. Fajans geeignet machen.

Bei der Untersuchung einer Anzahl von Diazofarbstoffen auf ihre Eignung als Indikatoren wurde eine neue Eigenschaft der Farbstoffe bei der Adsorption[3]) im Vergleich mit der von K. Fajans[4]) beschriebenen festgestellt. Bekanntlich beruht die Methode nach K. Fajans auf der Veränderung der Färbung infolge einer Deformation[5]) des Indikators bei seiner Adsorption durch den Niederschlag. Die von uns untersuchten Diazofarbstoffe verändern jedoch bei ihrer Adsorption durch die Niederschläge von $PbMoO_4$ und $PbWO_4$ nicht ihre Farbe, sondern gehen bei Erreichung des Äquivalenzpunktes unter den gegebenen Bedingungen

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio. — [2]) Journ. allg. Chem. (russ.) **2**, 661 (1932); vergl. diese Ztschrft. **98**, 374 (1934); Journ. allg. Chem. (russ.) **3**, Heft 5 (1933). — [3]) Mitt. des Iwanowschen Chem.-Technolog. Instituts (russ.) **2** im Druck. [4]) Naturwissenschaften **11**, 165 (1923); vergl. diese Ztschrft. **64**, 351 (1924); **70**, 371 (1927). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **70**, 371 (1927).

entweder aus der Lösung auf den Niederschlag oder umgekehrt, je nach Ausführung der Titration. Bei der direkten Titration des Molybdäns gelang es uns bis jetzt noch nicht, günstigere Resultate zu erhalten. Der beobachtete Übergang der Färbung ist infolge der Eigenschaften der Niederschläge von $PbMoO_4$ und $PbWO_4$ auf bestimmte Adsorptionsindikatoren beschränkt.

Wir haben bereits ein Verfahren zur Bestimmung des Wolframs mittels des Niederschlags unter Anwendung von Diaminechtscharlach 6 BS als Indikator beschrieben[1]) und einer von uns[2]) hat schon eine Arbeit über die direkte Bestimmung von Wolfram mit diesem Indikator veröffentlicht.

Aufgabe dieser Arbeit ist nun, abgesehen von der Auffindung neuer Indikatoren zur direkten Titration des Wolframs, die Frage zu klären, wie weit die Eigenschaften des Indikators durch mehr oder weniger große Veränderungen in seiner Zusammensetzung beeinflußt werden. Zu diesem Zweck prüften wir verschiedene Marken Diaminechtscharlach (mit Ausnahme von Diaminechtscharlach 6 BS, welches wir schon früher untersucht haben) und Diaminazoscharlach. Die nachfolgende Tab. I gibt die von uns bei der Titration von Natriumwolframat mit Bleinitrat erhaltenen Resultate wieder:

Tabelle I.

Nr.	Bezeichnung des Indikators	$Pb(NO_3)_2$-Lösung verbraucht *ccm*	$Pb(NO_3)_2$-Lösung berechnet *ccm*	Fehler %	Farbe der Lösung bis zur Äquivalenz	Farbe der Lösung nach Äquivalenz	Farbe des Niederschlags bis zur Äquivalenz	Farbe des Niederschlags nach Äquivalenz
	Diaminechtscharlach							
1	Marke GG	19,96	19,95	+0,05	rosa	farblos	weiß	rosa
2	„ 8 BN	19,97	19,95	+0,10	„	„	„	„
3	„ GFF	19,95	19,95	0,00	„	„	„	„
4	„ 4 BFS	19,95	19,95	0,00	„	„	„	„
5	„ 8 BF	19,95	19,95	0,00	„	„	„	„
	Diaminazoscharlach							
6	Marke 4 B	19,95	19,95	0,00	rosa	farblos	weiß	rosa
7	„ 8 B	19,95	19,95	0,00	„	„	„	„
8	„ 4 BL	19,95	19,95	0,00	„	„	„	„
9	„ 6 BL	19,95	19,95	0,00	„	„	„	„
10	„ 2 BL	19,94	19,95	0,05	„	„	„	„

Normalität der Natriumwolframatlösung = 0,11358
Normalität der Bleinitratlösung . . . . = 0,11307.

[1]) Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, Heft 1 (1935). — [2]) Mitt. des Chem.-Technolog. Instituts zu Iwanowo (russ.) **2** (im Druck).

Bei allen in der Tab. I (S. 193) angegebenen Versuchen wurden 19,86 *ccm* der Natriumwolframatlösung bis zum Kochen erhitzt und nach Zugabe von 5 Tropfen einer 0,1%igen Lösung des entsprechenden Indikators bis zum Farbumschlag titriert, wobei gegen Ende der Titration die Lösung von neuem zum Kochen erhitzt wurde. Alle Resultate sind Mittel von 2—3 Titrationen, wobei die Abweichungen der einzelnen Titrationen 0,01—0,02 *ccm* nicht überstiegen.

Der Titer der Bleinitratlösung wurde elektrolytisch bestimmt; die Natriumwolframatlösung wurde gegen die Bleinitratlösung unter

Tabelle II.

Bestimmung in Gegenwart von NaCl.

Nr.	Indikator	Menge einer 10%igen NaCl-Lösung *ccm*	$Pb(NO_3)_2$-Lösung verbraucht *ccm*	$Pb(NO_3)_2$-Lösung berechnet *ccm*	Fehler %	Anmerkungen
	Diaminechtscharlach					
1	„ GG	5,0	19,97	19,95	+ 0,10	Übergang der Färbung sehr scharf, bei Äquivalenz bleibt die Lösung schwach gefärbt.
2	„ „	7,0	19,95	„	0,00	
3	„ „	10,0	19,95	„	0,00	
4	„ „	15,0	19,93	„	— 0,10	
5	„ 8 BN	3,0	19,95	„	0,00	Übergang der Färbung weniger scharf, d. h. bei Erreichung der Äquivalenz wird nicht aller Farbstoff adsorbiert.
6	„ „	5,0	19,95	„	0,00	
7	„ „	10,0	19,95	„	0,00	
8	„ GFF	5,0	20,00	„	+ 0,25	
9	„ „	10,0	19,97	„	+ 0,10	
10	„ „	20,0	19,95	„	0,00	Übergang der Färbung weniger scharf.
11	„ 4 BFS	10,0	19,95	„	0,00	
12	„ „	15,0	19,95	„	0,00	
13	„ „	20,0	19,93	„	— 0,10	Übergang der Färbung weniger scharf.
14	„ 8 BF	10,0	19,95	„	0,00	
15	„ „	15,0	19,95	„	0,00	
16	„ „	20,0	19,93	„	0,10	Übergang der Färbung weniger scharf.
	Diaminazoscharlach					
17	„ 4 B	5,0	19,95	„	0,00	
18	„ „	7,0	19,87	„	— 0,40	
19	„ 8 B	3,0	19,95	„	0,00	
20	„ „	5,0	19,90	„	— 0,25	
21	„ „	10,0	19,88	„	— 0,35	
22	„ 4 BL	5,0	19,93	„	— 0,10	Der Umschlag unscharf.
23	„ 6 BL	10,0	19,95	„	0,00	Umschlag der Färbung schwer festzustellen.
24	„ „	15,0	19,92	„	— 0,15	

Normalität der $Pb(NO_3)_2$-Lösung = 0,11307; Normalität der Na_2WO_4-Lösung = 0,11358; Volumen der Na_2WO_4-Lösung = 19,86 *ccm*.

Verwendung von Diaminechtscharlach 6 BS als Indikator eingestellt. Diese letztere Methode gibt — wie wir[1]) gezeigt haben — gut mit der gravimetrischen Methode nach Berzelius übereinstimmende Werte.

Alle Titrationen wurden in neutraler Lösung ausgeführt, da, wie wir bei unseren Versuchen feststellen konnten, die Gegenwart schon geringster Mengen von freier Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure die Resultate stark beeinflußte.

Die Bestimmungen mit allen in der Tab. I (S. 193) genannten Indikatoren, mit Ausnahme von Diaminazoscharlach 2 BL, zeigen gute Werte, auch in Gegenwart kleinerer oder größerer Mengen fremder Salze, wie z. B.

Tabelle III.

Bestimmung in Gegenwart von KCl.

Nr.	Indikator	10%ige KCl-Lösung	$Pb(NO_3)_2$-Lösung verbraucht	$Pb(NO_3)_2$-Lösung berechnet	Fehler	Anmerkungen
		ccm	*ccm*	*ccm*	%	
	Diaminechtscharlach					
1	„ GG	1,0	19,97	19,95	+ 0,10	
2	„ „	3,0	20,00	„	+ 0,25	
3	„ „	5,0	20,05	„	+ 0,50	
4	„ 8 BN	3,0	20,00	„	+ 0,25	Der Übergang der Verfärbung unscharf.
5	„ GFF	3,0	20,05	„	+ 0,50	
6	„ „	5,0	20,00	„	+ 0,25	
7	„ „	10,0	19,95	„	0,00	
8	„ „	15,0	19,93	„	— 0,10	
9	„ 4BFS	3,0	19,97	„	+ 0,10	Der Übergang der Verfärbung scharf; die Lösung bleibt schwach gefärbt.
10	„ „	10,0	19,94	„	— 0,05	
11	„ „	20,0	19,95	„	0,00	
12	„ 8 BF	5,0	20,00	„	+ 0,25	
13	„ „	10,0	19,95	„	0,00	
	Diaminazoscharlach					
14	„ 4 B	1,0	19,95	19,95	0,00	
15	„ „	5,0	19,92	„	— 0,15	
16	„ 8 B	2,0	19,95	„	0,00	
17	„ „	3,0	19,89	„	— 0,30	
18	„ 4 BL	5,0	19,95	„	0,00	Der Übergang der Verfärbung unscharf.
19	„ „	10,0	19,95	„	0,00	
20	„ 6 BL	10,0	19,95	„	0,00	Der Übergang der Verfärbung unscharf.

Normalität der $Pb(NO_3)_2$-Lösung = 0,11307;
Normalität der Na_2WO_4-Lösung = 0,11358;
Volumen der Na_2WO_4-Lösung = 19,86 *ccm*.

[1]) Journ. angew. Chem. (russ.) 8, 156 (1935).

der Chloride, Nitrate und Acetate von Natrium, Kalium und Ammonium (mit Ausnahme von Ammoniumnitrat). Die Anwesenheit fremder Salze in Mengen, wie sie in den Tab. II bis IV angeführt werden, beeinflußt die Resultate nicht merklich. Die Mengen der Elektrolyte, die in den Fabrikmustern der Indikatoren enthalten sein konnten, glaubten wir vernachlässigen zu dürfen, da die Gesamtmenge der Indikatoren, die zu den Versuchen verwendet wurde, gegenüber dem Gehalt an anderen Salzen, die die Titration nicht störten, sehr gering war.

Tabelle IV.
Bestimmung in Gegenwart von CH_3COONa.

Nr.	Indikator	10%ige CH_3COONa-Lösung *ccm*	$Pb(NO_3)_2$-Lösung verbraucht *ccm*	$Pb(NO_3)_2$-Lösung berechnet *ccm*	Fehler %	Anmerkungen
	Diaminechtscharlach					
1	„ GG	1,0	19,85	19,89	— 0,20	
2	„ 8 BN	—	—	„	—	Titration unmöglich.
3	„ GFF	1,0	19,89	„	0,00	Übergang der Verfärbung unscharf.
4	„ 4 BFS	—	—	„	—	Titration unmöglich.
5	„ 8 BF	1,0	19,89	„	0,00	Übergang der Verfärbung scharf; die Lösung bleibt schwach gefärbt.
	Diaminazoscharlach					
6	„ 4 B	1,0	19,80	„	— 0,45	
7	„ 8 B	1,0	19,92	„	+ 0,15	Übergang der Verfärbung unscharf.
8	„ 4 BL	—	—	„	—	Titration unmöglich.
9	„ 6 BL	1,0	19,87	„	— 0,10	In Gegenwart großer Mengen CH_3COONa ist die Verfärbung unscharf und das Resultat wird erniedrigt.

Normalität der $Pb(NO_3)_2$-Lösung = 0,11307;
Normalität der Na_2WO_4-Lösung = 0,11278;
Volumen der Na_2WO_4-Lösung = 19,94 *ccm*.

Von den Versuchsreihen über den Einfluß von Salzen auf die Erkennung des Endpunktes bei den einzelnen Indikatoren sind nur die auf Natrium- und Kaliumchlorid sowie auf Natriumacetat bezüglichen mitgeteilt. Bei Ammoniumchlorid und -acetat und Kalium- und Natriumnitrat wurde im wesentlichen dasselbe Verhalten wie bei Natriumchlorid, bei Kaliumacetat ein analoges wie bei Natriumacetat beobachtet.

Die Ergebnisse aller dieser Versuche lassen sich dahin zusammenfassen, daß den geringsten Einfluß auf die Titrationswerte Salze, wie NaCl,

KCl, $NaNO_3$, KNO_3 und CH_3COONH_4 ausüben, die den p_H-Wert der Lösung nicht verändern. Bei Anwesenheit von NH_4NO_3 werden alle in den Tabellen angeführten Farbstoffe schon viel früher als bei Erreichung des Äquivalenzpunktes adsorbiert, so daß eine Bestimmung nicht möglich ist. Bei Anwesenheit größerer Mengen von Chlorammonium sinken die Werte merklich. Sowohl die Verringerung der Werte, als auch die in vielen Fällen beobachtete geringere Schärfe des Umschlages ist eine Folge der schon vor Erreichung des Äquivalenzpunktes teilweise stattfindenden Adsorption des Farbstoffes, die dem Einfluß des in Lösung gegangenen Teils von Bleiwolframat zuzuschreiben ist. Hingegen läßt sich eine Erhöhung der Resultate durch eine größere Löslichkeit des Bleisalzes und des Anions des Farbstoffes, die sich in der adsorbierten Schicht bilden, erklären.

In Gegenwart von CH_3COONa erhält man einen sehr kompakten Niederschlag, der Farbstoff wird dabei schlecht adsorbiert, so daß auch dieses Salz die Titration verhindert.

Alle in der Tab. I (S. 193) angeführten Marken von Diaminechtscharlach und Diaminazoscharlach mit Ausnahme von Diaminazoscharlach 2 BL, welches im Vergleich zu den anderen Marken einen weniger scharfen Umschlag und eine größere Empfindlichkeit gegen andere Salze zeigte, erwiesen sich als sehr empfindliche Indikatoren bei der Titration von Natriumwolframat mit Bleinitrat. In bezug auf den störenden Einfluß anderer Salze ist Diaminechtscharlach 8 BN weniger empfindlich als die übrigen, da die Schärfe des Farbumschlages in allen anderen Mischungen merklich geringer war. Vergleicht man den Gesamteindruck der verschiedenen Marken der Diaminechtscharlache und der Diaminazoscharlache miteinander, so kann man auf Grund unserer Versuche feststellen, daß die Titration mit den Diaminechtscharlachen weniger durch die Gegenwart anderer Salze beeinflußt wird.

Zur Klärung der Frage, wie weit die Titration in verdünnten

Tabelle V.

Nr.	Na_2WO_4-Lösung ccm	$Pb(NO_3)_2$-Lösung berechnet ccm	$Pb(NO_3)_2$-Lösung verbraucht ccm	Fehler %
1	19,94	18,39	18,39	0,00
2	19,94	18,39	18,40	+ 0,05
3	19,94	18,39	18,39	0,00
4	19,94	18,39	18,38	— 0,05

Lösungen noch möglich erscheint[1]), haben wir eine Reihe von Bestimmungen unter Verwendung von Diaminazoscharlach 4 B ausgeführt, bei denen wir eine 0,009759 n-Bleinitratlösung und eine 0,009005 n-Natriumwolframatlösung verwendeten. Die Resultate geben wir in Tab. V (S. 197).

Die weitere Prüfung von Azofarbstoffen in ihrer Eigenschaft als Adsorptionsindikatoren bei anderen Fällungsreaktionen dürfte die Möglichkeit ihrer Anwendung in der Maßanalyse erheblich vergrößern.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Reihe neuer Indikatoren zur direkten Bestimmung von Wolframat beschrieben.

2. Der Einfluß fremder Salze auf diese Bestimmung und ihre Wirkung auf die Indikatoren wird näher untersucht.

3. Die Möglichkeit der Bestimmung von Wolfram in stark verdünnten Lösungen wird bewiesen.

4. Mit wenigen Ausnahmen besitzen Diaminechtscharlache und Diaminazoscharlache verschiedener Marken die für Adsorptionsindikatoren erforderlichen Eigenschaften.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

L. Fresenius. A. Schleicher.

Literatur. Küster-Thiel, Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker. Bearbeitet von A. Thiel. 41.–45. Auflage. 216 S. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1935. Preis geb. RM. 6.80.

Dieser unentbehrliche Begleiter jedes Analytikers liegt nunmehr in der 41.–45. Auflage vor. Aus der schmalen Logarithmentafel, die eben nur ein Begleiter war, ist ein wohl kaum versagender Freund und Berater geworden. An der Grundlage der alten Tabellen hat der Herausgeber nichts Wesentliches geändert, sondern sich auf die notwendigen Verbesserungen und Zusätze beschränkt. Dabei ist er allen ihm entgegengebrachten Wünschen nach Aufnahme neuer Faktoren möglichst entgegengekommen. Dagegen sind die späteren Tafeln, z. B. die über Elektrochemie, weitgehend neugestaltet worden. Einen erfreulichen Zuwachs stellt die neue Tab. XIX dar. Sie bringt alle wichtigen Angaben über Indikatoren und ihre Verwendung bei der Messung von p_H-Werten, im Küster-Thiel nennt sich dieses Kapitel optische Bathmometrie. Dem Benutzer bleibt somit wiederum nur übrig, dem Herausgeber aufs wärmste für seine mühevolle und sorgfältige Arbeit zu danken.

---

[1]) N. Korobow, Mitt. des Chem.-Technolog. Instituts zu Iwanowa (russ.) **2** (im Druck).

I. Koppel, Chemiker-Kalender 1936. 57. Jahrgang. Erster Teil: Taschenbuch. 119 S. Zweiter Teil: Dichten, Löslichkeiten, Analyse. 724 S. Dritter Teil: Theoretischer Teil. 602 S. Verlag von Julius Springer, Berlin 1936. Preis geb. RM. 20.—.

Der Chemiker-Kalender von 1936 liegt in der gewohnten Ausstattung pünktlich vor. Im dritten Teil sind auch in diesem Jahre zahlreiche Neubearbeitungen erfolgt. Für den Analytiker ist vor allem der Abschnitt über die organischen Reagenzien in der quantitativen Analyse sowie der über Spektroskopie zu erwähnen. Ganz neu aufgenommen sind die Kapitel Zündtemperatur und Zündgrenzen von Gasen, chemische Thermodynamik und Tabelle der Mineralien. Bei der Durchsicht des allmählich auf über 1300 Seiten angewachsenen zweiten und dritten Teiles ist man immer wieder erstaunt, welch großes Tatsachenmaterial auf verhältnismäßig doch engem Raum zusammengepreßt ist und wie geschickt es die Bearbeiter der meisten theoretischen Abschnitte verstehen, das Wesentliche hervorzuheben.

Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Auflage. Dritter Ergänzungsband, II. Teil. 1814 S. Herausgegeben von W. A. Roth und K. Scheel. Verlag von Julius Springer, Berlin 1935. Preis geb. RM. 162.—

Von dem vor kurzem an dieser Stelle[1]) besprochenen dritten Ergänzungsband zum Landolt-Börnstein liegt nunmehr der zweite Teil vor, der die Abschnitte Maßeinheiten, Atomphysik und Spektren, sowie Optik (Absorption, Reflexion und Brechung) enthält. Auf 1100 Seiten werden Ergänzungen zu den Tabellen gebracht, die im Hauptwerk noch nicht 250 Seiten einnahmen. Davon entfällt ein besonders großer Teil auf eine Zusammenstellung der Messung von Raman-Spektren, aber auch auf allen anderen Gebieten ist der Zuwachs ungemein groß. Um so dankbarer darf man den Herausgebern dafür sein, daß sie diese schwierige und entsagungsvolle Arbeit wieder in vorbildlicher und in keinem anderen Tabellenwerk erreichten Art gelöst haben.

R. Abegg, Fr. Auerbach, I. Koppel, Handbuch der anorganischen Chemie. Vierter Band. Dritte Abteilung, 3. Teil, Lieferung 2. 848 S. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1935. Preis geh. RM. 30.—.

Der dritte Teil der dritten Abteilung des Bandes IV des Abegg-Auerbach-Koppel behandelt Kobalt und seine Verbindungen. Er liegt nunmehr abgeschlossen vor. Die Bearbeitung ist in dieser letzten Lieferung, die die Kobaltiammine behandelt, von W. Palmaer und G. Stark durchgeführt wurden. Sie bringt ungezählte Einzelangaben und den Versuch, das ganze Gebiet doch durch einige Übersichten zu erhellen.

W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie. Zweiter Teil: Leitfähigkeit, Elektroanalyse und Polarographie. 343 S. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1936. Preis geb. RM. 28.—.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **103**, 119 (1935).

Dem an dieser Stelle[1]) bereits angezeigten ersten Band der physikalischen Methoden der analytischen Chemie ist der zweite verhältnismäßig rasch gefolgt. Er enthält die Abschnitte Leitfähigkeitstitration von G. Jander und O. Pfundt, Angewandte Konduktometrie von K. Šandera, Elektroanalyse von W. Böttger, Polarographie von J. Heyrovský. Die beiden ersten Abschnitte ergänzen sich gegenseitig. Während Jander und Pfundt die üblichen Verfahren der eigentlichen Leitfähigkeitstitrationen behandeln, bringt Šandera auch solche Methoden, bei denen die konduktometrischen Messungen noch durch andere Arbeitsverfahren ergänzt werden. Es werden zahlreiche, recht anregende Beispiele gegeben, die wenigstens andeuten, wie im Einzelfall zu verfahren ist und inwiefern man auf diesem Weg rascher zum Ziel kommt als bisher.

Den Hauptabschnitt des Buches bildet das vom Herausgeber selbst verfaßte Kapitel über Elektroanalyse. Da die vorhandenen zusammenfassenden Bearbeitungen der Elektroanalyse alle bereits einige Jahre zurückliegen, dürfte gerade dieser Abschnitt dem Analytiker besonders willkommen sein. Er bringt neben einer allgemeinen Einführung eine sorgfältige und kritische Sammlung der zur Zeit wichtigsten Arbeitsvorschriften. Ebenso willkommen ist der letzte Abschnitt, der eine zusammenfassende Darstellung der polarographischen Methoden bringt und dazu beitragen dürfte, daß diese, so weit wir übersehen können, sicherlich oft mit großem Vorteil anwendbare Methodik sich nach und nach ihren Weg in die Praxis bahnt. Allen Abschnitten sind ausführliche Literaturverzeichnisse beigegeben.

S. Glasstone und A. Hickling, Electrolytic Oxidation and Reduction: Inorganic and Organic. 420 S. Verlag von Chapman & Hall, Ltd., London 1935. Preis geb. 25 sh.

Die Fragen der elektrolytischen Oxydation und Reduktion und ihrer technischen Anwendungsmöglichkeiten haben neuerdings wieder an Interesse gewonnen und werden sicherlich in der künftigen Entwicklung der Technik noch eine wichtige Rolle spielen. Das vorliegende Buch kommt daher zur rechten Zeit. Es gibt nach einer recht wohl gelungenen theoretischen Einleitung Anwendungsbeispiele für alle in Betracht kommenden Gebiete unter Beifügung ausführlicher Literaturübersichten.

R. W. Pohl, Einführung in die Elektrizitätslehre. 4. Auflage. 268 S. Verlag von Julius Springer, Berlin 1935. Preis geb. RM. 13,80.

Die Elektrizitätslehre von Pohl stellt zur Zeit wohl das beste, inhaltreichste und zugleich verhältnismäßig kürzeste Lehrbuch der Elektrizitätslehre dar. Den Hauptvorzug bilden seit dem ersten Erscheinen die originellen und meist einfachen Versuche, die so beschrieben und abgebildet sind, daß auch der Leser aus ihnen wirklich Wesentliches lernen kann. Die Darstellung selbst war nach dem Urteil Pohls durch mannigfache Erweiterungen bei den letzten Auflagen etwas unübersichtlich geworden. Man muß diesem Urteil zustimmen, wenn man nun sieht,

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **93**, 195 (1933).

wie es dem Verfasser in dieser Auflage, die größtenteils neu geschrieben ist, tatsächlich gelungen ist, vieles noch wesentlich klarer zu bringen. Dabei sind auch die neuesten Erfahrungen berücksichtigt. Solche Ergebnisse, die vielleicht noch weiterer Korrekturen bedürfen, sind deutlich gekennzeichnet. Die Zahl der Übersichten und Tabellen ist weiter vermehrt, so daß das Buch wirklich noch viel gewonnen hat.

A. S. Eddington, Die Naturwissenschaft auf neuen Bahnen. 319 S. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1935. Preis geb. RM. 12.—.

Unter den zahlreichen Schriften, die sich mit der Neuordnung der gedanklichen Voraussetzungen der Naturwissenschaften befassen, nehmen die Bücher Eddingtons eine besondere Stellung ein. Eddington versteht es meisterhaft, den Leser an der Gedankenarbeit der Forschung und ihrer Entwicklung teilnehmen zu lassen und den großen Überblick mit klarer und exakter Darstellung der Einzelfragen zu verbinden. Das hier vorliegende Buch ist aus Vorlesungen entstanden, die Eddington im April und Mai 1934 an der Cornell-Universität gehalten hat. Es verdient zahlreiche und aufmerksame Leser.

M. v. Laue, Die Interferenzen von Röntgen- und Elektronenstrahlen. Fünf Vorträge. 46 S. Verlag von Julius Springer, Berlin 1935. Preis kart. RM. 3.60.

Die Tatsache der Elektroneninterferenzen war für den in den Vorstellungen der klassischen Physik groß gewordenen wohl eine der erstaunlichsten Überraschungen. Sie hat auch die Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen beeinflußt. Die von dem ersten Entdecker des ganzen Gebietes stammenden, in Princeton gehaltenen Vorträge werden daher vielfachem Interesse begegnen, zumal rein mathematische Erörterungen auf das unerläßlich Notwendige beschränkt sind.

R. Doczekal und H. Pitsch, Absolute thermische Daten und Gleichgewichtskonstante. Anleitung, Tabellen und Nomogramme zur praktischen Durchführung von Berechnungen. 69 S. Verlag von Julius Springer, Wien 1935. Preis kart. RM. 6.60.

Bei der Berechnung von Gleichgewichten nach dem dritten Hauptsatz der Wärmetheorie (dem Nernstschen Theorem) benötigt man vom absoluten Nullpunkt an gerechnete Wärmewerte. Sie sind hier bei einer Reihe der wichtigsten Stoffe gegeben. Ferner wird gezeigt, wie sich Gleichgewichtskonstanten aus den gegebenen Wärmewerten berechnen lassen.

L. Fresenius.

Qualitative und quantitative Spektralanalyse[1]). Der Anwendung spektralanalytischer Methoden für die Untersuchung und die Prüfung von Werkstoffen des Hüttenwesens ist in letzter Zeit eine Reihe von Arbeiten gewidmet worden[2]). H. Moritz[3]) behandelt die betriebsmäßige Anwendung der chemischen Emissions-Spektralanalyse bei Werk-

[1]) Fortsetzung, vergl. diese Ztschrft. **101**, 42 (1935). — [2]) Fortsetzung des Berichtes, vergl. diese Ztschrft. **94**, 196 (1933). — [3]) Ztschrft. des Vereins Deutscher Ingenieure **77**, 1321 (1933).

stoffuntersuchungen in der Industrie und bespricht nicht nur Wesen und Ausführung des Verfahrens, sondern auch sein Anwendungsgebiet, namentlich mit Rücksicht auf die analytischen und die metallkundlichen Fragen. Die Einführung der spektralanalytischen Verfahren bedarf der engen Zusammenarbeit von Praktikern und Wissenschaftlern. A. Cissarz und H. Moritz[1]) haben bei ihren Untersuchungen über die Metallverteilung in Mansfelder Hochofenprodukten für die Verfolgung der geringeren Bestandteile — unter 1% — sich der spektralanalytischen Verfahren bedient, nachdem der erstere von ihnen die Zusammensetzung des Kupferschiefers bereits spektralanalytisch verfolgt hat. Die Untersuchung des Verhaltens von 33 Elementen bei ihrer Sonderung im Hochofen ergab mit wenigen Ausnahmen, daß das Verhalten im Hochofen dem geochemischen Verhalten bei der Sonderung der Elemente in der Erde in flüssige Phasen durchaus parallel geht, obwohl die Ausgangskonzentration in beiden Fällen nicht dieselbe war.

Weitere Beiträge zur technischen Spektralanalyse lieferten P. Klinger, O. Schließmann und K. Zänker[2]), die über die quantitative Siliciumbestimmung in Stahl und Hartguß und das Verfahren berichten, nach dem bereits G. Scheibe mit A. Neuhäusser[3]) über die Schnellbestimmung von Legierungsbestandteilen und insbesondere von Silicium Mitteilungen gemacht hatten. Da die dieser Vorschrift folgende Arbeitsweise unbefriedigende Ergebnisse zeitigte, wurden Verbesserungen eingeführt, so vor allen Dingen für die Intensitätsbestimmung. Gleichwohl war das Ergebnis nicht befriedigend, da die Entladung unregelmäßig war und sich auf der abgefunkten Metalloberfläche eine Schlackenschicht bildet, deren Dicke mit der Dauer des Abfunkens wächst.

Bei der Fortsetzung seiner Bemühungen um die Schnellbestimmung von Legierungsbestandteilen in Sonderstählen bedient sich O. Schließmann[4]) des spektroskopischen Verfahrens, verzichtet also auf die photographische Aufnahme. Die Intensitätsbestimmung erfolgt somit visuell, und zwar so, daß ein Spektrum von reinem Eisen (Carbonyleisen) gleichzeitig beobachtet wird. Aus dem Intensitätsvergleich verschieden starker Eisenlinien mit einer oder mehreren Linien des Legierungsbestandteils ergibt sich dann eine Abschätzung nach Prozentstufen. Da beide Lichtbogen gleichzeitig beobachtet werden, erfolgt die Bestimmung schnell und mit geringer Anstrengung für die Augen, sie vermeidet die Lichtabsorption durch das Photometer und dessen kostspielige Apparatur. Das zu untersuchende Probestück, das beliebige Form haben kann, wird auf einen positiv geschalteten Träger aufgelegt; zwischen ihm und einem negativ geschalteten Kohlestab wird ein Bogen (220 V, 5—6 A) gezündet. Gleichzeitig brennt ein Bogen zwischen zwei Stäben aus Carbonyleisen. Das entstehende Bogenlicht wird so auf dem Spektroskopspalt abgebildet, daß das Kohlenspektrum nicht erscheint, d. h. das

[1]) Metallwirtsch. **12**, 131 (1933). — [2]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **6**, 487 (1933). — [3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 1218 (1928); Arch. f. Eisenhüttenwesen **4**, 584 (1930/31); vergl. diese Ztschrft. **86**, 454 (1931). — [4]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **8**, 159 (1934).

Licht des Kohlepoles am unteren Rand der Spaltöffnung wird abgeschirmt. Das Licht des Carbonyleisenbogens wird durch einen Kondensor und Spiegel auf ein an der oberen Hälfte des Spaltes angebrachtes Reflexionsprisma geworfen und erscheint so gleichzeitig mit dem Spektrum der Legierung im Gesichtsfeld des Beobachters. In diesem treten somit die Eisenlinien im ganzen, diejenigen der legierten Bestandteile nur in der unteren Hälfte auf. Um diese zu identifizieren bedarf es keiner Einstellung durch eine Wellenlängentrommel — eine Wellenlängenskala verbietet sich wegen der durch sie bedingten Blendung des beobachtenden Auges für schwache Linien — sondern genügt einige Vorübung des Beobachters für den in Betracht kommenden Wellenlängenbereich.

Das Spektroskop enthält zwei feststehende Flintglasprismen und ein schwenkbar angebrachtes Fernrohr. Tabellenwerke werden zu Rate gezogen. Es werden Angaben und Photogramme solcherart ausgeführter Nachweise von Al, Co, W, Nb, Cr, V, Mo, Ti, Ni, Mn und Cu gegeben. Eine Tabelle enthält den nachweisbar niedrigsten Prozentgehalt dieser Elemente, die zugehörigen Linien und ihre Störungsmöglichkeiten. Aus ihr sei bemerkt, daß die Erfassungsgrenze der meisten der genannten Metalle bei 0,01% liegt, wovon nur Ni mit 1% eine Ausnahme macht. Auch Si ist schwer in kleineren Gehalten zu erfassen, es sei denn, daß man zu größeren Stromstärken des Bogens übergeht. Nicht nachweisbar sind: C, P, S, As, O, H und N.

Für die quantitativen Aussagen bedient sich Schließmann des Gerlachschen Prinzips des Intensitätsvergleiches. Zu bestimmten intensitätsgleichen Linien des Eisens und des zugesetzten Bestandteiles gehört eine bestimmte Konzentrationsstufe. Kurzes Abfunken und häufiger Wechsel der Abfunkstelle werden empfohlen. Eine Zahlentafel gibt Aufschluß über die verwendbaren Linien und die zugehörigen Konzentrationsstufen. Die erhaltenen Zahlenangaben sind nur grobe, die Werte bewegen sich zwischen 20 und 0,1%, doch können für Chrom und Mo auch Stufen bis zu 0,01% geschätzt werden. Al, Cu, Co und Ni gehören in dieser Reihenfolge zu den weniger fein abstufbaren, und zwar Al zu den am wenigsten feinen.

Der große Vorteil des Verfahrens ist seine Schnelligkeit und seine Verwendbarkeit an Ort und Stelle im Betrieb: es ist aber im wesentlichen ein orientierendes.

F. L. Roach[1]) bespricht die Stahlanalyse mit dem Spektrographen. Innerhalb der Grenzen von 0,001—2% lassen sich Cr, Mn, Li, Ti, V, Sn und Cu quantitativ bestimmen.

G. S. Landsberg, S. L. Mandelstam und S. M. Raiski[2]) zeigen, daß man den Si-Gehalt von Stahlguß (0,75—1,5%) in 15 Minuten mit einer Genauigkeit von 5—10% ermitteln kann, und zwar durch den Intensitätsvergleich der Si-Linie 6347,7 Å und der Fe-Linie 6400 Å.

[1]) Metal Progr. **23**, Nr. 6, 27 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 252 (1934). — [2]) Physik. Journ. Ser. B. Journ. techn. Physik (russ.) **3**, 771 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2165 (1934).

F. Waibel[1]) untersucht die Eignung der Flammenspektralanalyse für quantitative chemische und metallographische Untersuchungen, indem er den Einfluß von verschiedenen Brenngasgemischen, Brennern und Zerstäubern und der photographisch-photometrischen Hilfsmittel studiert. Er kommt zu der Schlußfolgerung, daß die Flammenanalyse nicht nur Mikro- und auch Makromengen zu ermitteln gestattet, sondern wesentlich genauer ist als die Funkenanalyse. Sie ist einfacher anzuwenden, aber bezüglich der Zahl der bestimmbaren Elemente nicht so ausgedehnt wie die Funkenanalyse.

H. Esser, W. Eilender und A. Bungeroth[2]) untersuchen die Flockenbildung in Cr-Ni-Stählen auf röntgen- und optisch spektrographischem Wege.

A. J. de Andrade Gouveia[3]) beschreibt den Ni- und den Cr-Nachweis in Gemischen mit Kieselsäure. Der erstere ist weniger empfindlich als mit Hilfe von Tschugajeffs Reagens, der letztere empfindlicher als mit den gebräuchlichen Nachweisverfahren.

Eingehende Untersuchungen über den Fehler bei der quantitativen Spektralanalyse des Systems Eisen-Silicium haben G. Scheibe und A. Schöntag[4]) ausgeführt. Zurückgreifend auf die Versuche von G. Scheibe, C. F. Linström und O. Schnettler[5]) und von G. Scheibe und A. Neuhäusser[6]), sowie diejenigen von P. Klinger, O. Schließmann und K. Zänker[7]) und diejenigen von O. Feußner[8]) erfährt dabei die Frage nach den Fehlern quantitativ spektrographischer Bestimmungen überhaupt eine eingehende Behandlung. Das Verfahren von G. Scheibe und O. Schnettler[9]) besteht in dem Vergleich dreier Linien, nämlich einer Linie Z der ihrem %-Gehalt nach bekannten Zusatzsubstanz und einer Linie G_1 der Grundsubstanz, sowie einer Linie G_2 derselben Grundsubstanz, jedoch mit einem anderen prozentualen Gehalt an Zusatzsubstanz. Zwischen Z, G_1 und G_2 muß Intensitätsgleichheit bestehen. Zwischen diesen beiden Werten muß derjenige des unbekannten Gehaltes liegen. Sind die Intensitäten von Z und Zx um nicht mehr als 1:10 unterschieden, so lassen sich auf dem geradlinigen Teil der Schwärzungskurve die Schwärzungen von Z, G_1 und G_2 photometrisch festhalten. Ordnet man G_1 und G_2 die Prozentgehalte zu, so kann man durch lineare Interpolation den unbekannten ermitteln. Besteht nun zwischen Prozentgehalt und Intensität keine lineare, sondern eine kompliziertere Funktion, so kann man mittels eines Platinstufenkeiles die wahren Intensitätsverhältnisse ermitteln, doch bleibt das eingeschlagene Verfahren davon unberührt[10]).

[1]) Ztschrft. f. techn. Physik **15**, 454 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1274 (1935). — [2]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **8**, 419 (1934/35). — [3]) Rev. Chim. pur. appl. Porto [3] **5**, 41 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 412 (1932). — [4]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **8**, 533 (1934/35). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **86**, 456 (1931). — [6]) a. a. O. — [7]) a. a. O. — [8]) Vergl. diese Ztschrft. **96**, 419 (1934). — [9]) Naturwissenschaften **18**, 753 (1930); vergl. diese Ztschrft. **86**, 457 (1931). — [10]) Naturwissenschaften **19**, 134 (1931); vergl. diese Ztschrft. **86**, 456, 457 (1931).

Dieses wurde von G. Scheibe, C. F. Linström und O. Schnettler[1]) eingehend studiert, insbesondere bezüglich der Gradation der photographischen Platte. Auf diese Weise wurde eine Genauigkeit von ± 3% bei Einzelbestimmungen und von 1—2% als Mittel aus mehreren erreicht. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Ausführungen von G. Scheibe[2]) verwiesen.

Den Anteil der Funkenapparatur an den Fehlern der quantitativen Aussagen hat O. Feußner[3]) zu ermitteln und zu beseitigen versucht, während Walther Gerlach[4]) ihn auf die schlechte Eignung der verwendeten Linien zurückführt. Nicht nur die Siliciumlinie 2516, sondern auch die Eisenlinie 2518 ist ungeeignet, einmal, weil eine Titanlinie stören kann, dann aber auch, weil eine Sauerstoff(luft)linie im kondensierten Funken besonders stark auftritt. Nach Gerlach werden bessere Erfahrungen im Abreißbogen, gegebenenfalls auch mit der Feußnerschen Funkenanregung gewonnen. Es wird bestritten, daß für eine Schnellbestimmung eine Genauigkeit von ± 3% überhaupt erreichbar ist. G. Scheibe, H. Hammerschmid und G. Limmer[5]) künden Versuche über die Verwendung von Wasserstoff zur Vermeidung der Schlackenbildung an.

Die neuen Arbeiten von Scheibe und Schöntag gehen auf diese Fragen ein, sie behandeln die Größe der Fehlerarten, welche einmal in der Anregung und im Funken, zum andern in der optischen Anordnung liegen. Es wird das Dreilinienverfahren besprochen und der Einfluß der Entladungsbedingungen, der Elektrodenoberfläche und des Werkstoffabbaues geprüft. Auf die Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden, doch seien folgende neue Gesichtspunkte erwähnt. Um von der Veränderlichkeit des Intensitätsverhältnisses der beiden als Intensitätsmarken dienenden Linien des Grundelementes frei zu werden, bringen die Autoren durch Verwendung einer Platinstufe die Marken an einer Linie an, so daß nur mehr eine Linie des Grundelementes und eine Linie des Zusatzelementes miteinander zu vergleichen sind. Eine einfache Hebeeinrichtung ermöglicht dies.

In der Apparatur gelangt ein Streutransformator und im Sekundärkreis ein veränderlicher Ohmscher Widerstand in Form eines Schniewindt-Gitters zur Verwendung, um Dämpfung zu erhalten. Der in der Feußnerschen Schaltung befindliche Synchronunterbrecher fällt hier fort.

Über den Fehlerbetrag konnte folgendes festgestellt werden: Bei den käuflichen Photoplatten können Schwankungen in der Empfindlichkeit der Schicht in ungünstigsten Fällen Fehler von ± 8% in der Si-Fe-Bestimmung hervorrufen. Der Fehlerbeitrag des Photometers nach Scheibe betragt höchstens 1,5%, bezogen auf das Intensitätsverhältnis. Der Fehlerbeitrag des optischen Teils des Gerätes tritt gegenüber den anderen

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 145 (1931); vergl. diese Ztschrft. **86**, 456 (1931). — [2]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **4**, 579 (1931); vergl. diese Ztschrft. **94**, 199 (1933). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **96**, 419 (1934). — [4]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **7**, 353 (1933). — [5]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **7**, 354 (1933).

zurück. Durch die elektrische Anregung mit Hilfe der einfachen Resonanzschaltung wird nur ein ganz geringer Fehler (etwa $\pm 2\%$) in die Bestimmung des Siliciums im Eisen getragen, sofern man die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses Si 2516:Fe 2518 Å von der Abfunkdauer, die näher untersucht wird, beachtet und die angegebenen Entladungsbedingungen einhält. Die Funkenüberwachung geschieht am besten mit einem Drehspiegel.

Es ist also unter den angegebenen Bedingungen der mittlere Fehler bei Stahl $\pm 3\%$ vom Gehalt, der größte $\pm 8\%$, der aber unter ungünstigen Bedingungen selten einmal auftritt. Bei Hartguß wurde ein größerer Fehler ($\pm 9\%$), für graues Gußeisen ein Fehler von $\pm 11\%$ gefunden, bei einem Gehalt von 0,2—1% Si im Eisen.

R. Breckpot und A. Mewis[1]) untersuchen die Beständigkeiten gewisser Linien von Verunreinigungen im Grundmetall Eisen, wobei sie in der gleichen Weise verfahren wie bei der Untersuchung, bei welcher Cu als Grundmetall vorlag[2]). Diese ergab, daß noch Mengen von 10^{-3}% Pb, 10^{-4}% Bi, 10^{-4}% Ag, 10^{-2}% Sb und $3 \cdot 10^{-3}$% As bestimmbar sind unter Verwendung ausgewählter geeigneter Linien. Für die Untersuchung beim Eisen als Grundmetall wurde Elektrolyteisen (Hilger) oder Eisenoxyd (Kahlbaum) mit abgemessenen Mengen von Cu, Ba, Pb, Bi, Sn, Sb und As gemischt und im Lichtbogen aufgenommen. Es treten gewisse Anomalien bezüglich der relativen Intensitäten der Linien auf.

V. Gazzi[3]) stellt in einer Tabelle die für die Erkennung des Wolframs in Spezialstählen wichtigsten Linien des Funkenspektrums zusammen und verweist insbesondere auf die sehr intensive Linie 4008,76 Å.

Der spektralanalytischen Untersuchung des Aluminiums und seiner Legierungen sind mehrere Arbeiten gewidmet worden. Nachdem A. Schleicher und J. Clermont[4]) und J. Clermont[5]) die Anwendung der Methode der homologen Linienpaare zur Bestimmung von Titan, Silicium, Eisen, Kupfer und Zink gezeigt hatten, macht A. W. Petrey[6]) Angaben über die Bestimmung von Natrium, H. Triché[7]) über die des Magnesiums, derselbe sowie P. Baschulin, A. Baskakow und A. Striganow[8]) Angaben über die Untersuchung von Duraluminium, insbesondere auf Mg, Mn, Si und Fe. Ferner haben E. H. S. van Someren[9]) und D. M. Smith[10]) die Spektrographie des Aluminiums und seiner Legierungen bearbeitet.

Walther Gerlach und Else Riedl[11]) konnten zeigen, daß in fast allen Aluminiumsorten sich folgende Metalle nachweisen lassen: Ag, Cd, Cu, Cr, Fe, Ga, Mn, Ni, Pb, Se, Ti, V und Zn. Bemerkenswert ist der

---

[1]) Ann. Soc. scient. Bruxelles B **54**, 290 (1934). — [2]) R. Breckpot, Ann. Soc. scient. Bruxelles B **53**, 219 (1933). — [3]) Gazz. chim. ital. **64**, 102 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 477 (1934). — [4]) Diese Ztschrft. **86**, 191, 271 (1931). — [5]) Diese Ztschrft. **90**, 1, 321 (1932). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 265 (1932). — [7]) Bull. soc. chim. de France [5] **1**, 495 (1934). — [8]) Techn. Phys. USSR **1**, 108 (1934). — [9]) Journ. Inst. Metals **55**, 265 (1934). — [10]) Journ. Inst. Metals **56**, 257 (1935). — [11]) Sitzungsber. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften math. u. naturw. Abt. 1933, S. 227.

hohe Galliumgehalt in allen deutschen Aluminiumsorten, so in reinstem 99.85%igem Bitterfelder Aluminium. Amerikanisches Aluminium weist Scandium auf und italienisches neben Ga viel Ti.

Die Natriumbestimmung erfolgt im Bogen zwischen Graphitelektroden, wobei das Metall in die unteren positiven Elektroden hineinbrennt. Zur Bestimmung nach dem Prinzip der Vergleichsspektren dienen Linien des sichtbaren Bereichs — im ultravioletten stört Zink.

Die Magnesiumbestimmung nach H. Triché[1]) benutzt einen besonderen Weg, und zwar unter Vermeidung der Ungenauigkeiten durch die optischen und elektrischen Faktoren. Triché verwendet Lösungen der zu untersuchenden Legierungen von konstanter Konzentration und sucht Beziehungen auf zwischen den Gehalten des gesuchten Metalles (Mg) und eines zugesetzten, wenn die Intensität von benachbarten Linien der beiden gleich ist. Die leichte Dosierbarkeit des zugesetzten Metalles z. B. von Chromchlorid und die Bestimmung der notwendigen Menge ermöglichen die gesuchte Aussage. Bogen oder Funken passiert zwischen dem Metall und seiner Lösung oder einer Legierung, welche das Hilfsmetall enthält. So wird eine Si-Linie verglichen mit einer Sn-Linie der Hilfselektrode[2]). Das Verfahren setzt allerdings die Kenntnis der angenäherten Gehalte voraus, wie auch die des Einflusses weiterer Legierungsbestandteile.

Zur Calcium- und Bariumbestimmung in Leichtmetall-Legierungen und Lösungen verwendet der genannte Autor[3]) dasselbe Verfahren. Unter Benutzung von Gold- oder Aluminiumelektroden werden Lösungen von $BaCl_2$ und $CaCl_2$ verdampft, und es wird geprüft, bei welchem Verhältnis der bekannten zur unbekannten Lösung Intensitätsgleichheit zweier bestimmter Linien von Ba und Ca auftritt. Verwendet man die das Ca enthaltende Legierung als Elektrode, so gewinnt das Verfahren an Schnelligkeit und Genauigkeit. Neben der primären Stromstärke, der Konzentration an Salzsäure, der Temperatur sind die elektrische Leitfähigkeit des Funkens im Gasraum, die Leitfähigkeit der Lösung und die Oberflächenspannung zu beachten.

Von den beiden anderen Autoren, welche sich mit der Untersuchung von Aluminium und seinen Legierungen befassen, wird die Methode der homologen Linienpaare verwendet. Die russischen Autoren[4]) verbessern das Verfahren dadurch, daß sie zur Bestimmung des Kopplungspaares nur eine Aufnahme der Probe machen. Sie vermeiden damit die starken Intensitätsänderungen, welche die Linien des Magnesiums z. B. erleiden, wenn ein und dasselbe Materialstück mehrmals nacheinander abgefunkt wird. Sie setzen mehrere Aufnahmen des Kupfers mit geänderter Belichtungszeit auf dieselbe Platte, schneiden diesen Teil ab und legen ihn — Schicht auf Schicht — auf die Aufnahme der Legierung. Durch Verschieben läßt sich dann leicht das beste Zeitverhältnis für die Kopplung ermitteln.

Der dänische Autor (van Someren[5]) konnte mit den ihm zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln — einem Hilger-Quarzspektrographen

[1]) a. a. O. — [2]) H. Triché, Compt. rend. **199**, 419 (1934). — [3]) H. Triché, Compt. rend. **200**, 1665 (1935). — [4]) a. a. O. — [5]) a. a. O.

großer Dispersion — die von A. Schleicher und J. Clermont aufgestellten Bedingungen nicht reproduzieren und ging daher zur Methode der Vergleichsspektren über. In übersichtlichen Tabellen werden Vergleichslinien von Al und Cu, Zn, Fe, Si, Mn, Mg, Ni, Sn und Cd gegeben, ferner für den qualitativen Nachweis Linien des Pb, Sb, Cr, Ti und Bi.

A. Kljatschko[1]) bespricht Vor- und Nachteile der Spektralanalyse für Leichtmetalle, sowie ihre Entwicklungsaussichten.

D. M. Smith[2]) beschreibt ein schnelles, als Standardmethode gedachtes Verfahren zur raschen Bestimmung von Cu, Fe, Mn, Si und Ti in Aluminium mittels des Funkenspektrums. Als Hilfsspektrum dient dasjenige einer 1%igen Ni-Aluminiumlegierung. Der Funke gibt besser reproduzierbare Spektren als der Bogen, welcher selbst zum Nachweis von Blei und Gallium geeigneter ist.

Das Problem der Untersuchung und Bestimmung fremder Elemente in einem Metall in seiner generellen Form ist von drei Autoren behandelt worden. L. Amy[3]) macht auf die allgemein gültige Erscheinung aufmerksam, daß die Intensität der Linien des Fremdmetalls von Beginn des Abfunkens ab schwächer wird, und empfiehlt die Spektren nur während der ersten Sekunden zu photographieren. Daß dieses Verfahren für den qualitativen Nachweis zu empfehlen ist, liegt auf der Hand; für die quantitative Bestimmung wird der gleichmäßige Abbau des zu untersuchenden Stoffes ja zur Zeit eingehend untersucht.

R. Breckpot[4]) behandelt speziell metallurgische Probleme und verweist darauf, daß man mit Hilfe des Spektrographen Spuren von Verunreinigungen quantitativ feststellen kann, die mit den üblichen Verfahren nicht nachweisbar sind, und zwar nicht nur für den Fall der lokalen, sondern auch für den Fall der durchschnittlichen Bestimmung in festem Metall. Für den letzteren Fall empfiehlt er das Metall zu lösen, die Lösung einzudampfen und den Rückstand im Bogen zu verdampfen. Er schlägt also eine Kombination der Spektralanalyse mit chemischen und elektrolytischen Verfahren vor.

H. Schubert und K. Cruse[5]) endlich prüfen eine der grundlegenden Voraussetzungen der quantitativen Bestimmung an dem System Sn-Pb. Sie stellen fest, daß hier keine Proportionalität zwischen der Intensität des ausgesandten Lichtes und der Zahl der vorhandenen Atome besteht. Es wird auf die methodischen und theoretischen Fehlerquellen verwiesen, die Anwendbarkeit des logarithmischen Sektors diskutiert und ein Verfahren zur Feststellung der Platteneigenschaften beschrieben.

Im Verfolg der Einzelprobleme hat R. Breckpot[6]) eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht. Außer der bereits bei der Behandlung von Eisenlegierungen erwähnten Arbeit, erläutert er[7]) die oben angedeutete kombinierte Methode bei der Analyse von Cu auf Pb, Bi, Ag, As, Sb, Cd, Sn,

[1]) Leichtmetalle (russ.) Nr. 4, 22 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3797 (1934). — [2]) a. a. O. — [3]) Compt. rend. **191**, 1049 (1930). — [4]) Chim. et Ind. **31**, Sonder-Nr. 4 bis 597 (1934). — [5]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **172**, 143 (1935). — [6]) a. a. O. — [7]) Natuurwetensch. Tijdschr. **16**, 139 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 598 (1935).

Zn, Al, Co, Ba, Mg, Na, Ge, Au. Bei der Analyse von Sn berücksichtigt er die Bestimmung von Pb, Fe, Cu, As, Ag und Bi und bei der Analyse des Aluminiums diejenige von Si, Fe, Mn, Cu, Zn, Ti, V, Ca, Mg, Ga, Cr, Ba und Sr. Zusammen mit A. Mewis[1]) werden in Tabellen die Linien vergleichbarer Intensitäten der Verunreinigungen des Kupfers durch Cd, Sn, Zn, Al, Ba, Ca, Mg, Ge und Au angegeben. Die untersuchten Konzentrationen erstrecken sich auf 1; 0,1; 0,01 und 0,001%.

In einer besonderen Arbeit verfolgt R. Breckpot[2]) das Vorhandensein von Germanium in Kupfer und in Eisen. Die spektrographische Bestimmung erfolgt im Bogen zwischen Graphitelektroden. Auf die eine Elektrode wird Cu- oder Fe-Oxyd gebracht, in welchem das zu bestimmende Ge gleichmäßig verteilt ist. Ist diese Elektrode zugleich Anode, so tritt ein ausgeprägter Destillationseffekt auf. Zum Nachweis von Spuren werden Anreicherungsverfahren vorausgeschickt, und zwar Destillationen des Chlorides auf nassem wie auf trockenem Wege. Im letzteren Falle mußte As, welches mit den anderen flüchtigen Chloriden übergeht durch Destillation auf nassem Wege beseitigt werden.

In technischem Elektrolyt-Kupfer fand Breckpot 3.10^{-6} % Ge, in Handelseisen 4.10^{-3} %, in reinem Hilger-Eisen 10^{-3} %, in Hilger-Elektrolyteisen $1{,}5.10^{-3}$ %, in einem Meteoriten 2.10^{-3}, bezw. 2.10^{-2} % Ge.

Weitere Anreicherungsverfahren gibt der genannte Verfasser für die Bestimmung von Spuren von Bi, As, Sb, Sn und Pb im Elektrolytkupfer. Aus 10–30 *g* desselben lassen sich die genannten Verunreinigungen bis zu 10^{-5} bis 10^{-6} % bestimmen, und zwar werden sie zunächst durch Mitreißen von ausfallendem Ferrihydroxyd ausgefällt nach Zusatz von 0,1 *g* Fe als $FeCl_3$ und genügend NH_4OH. Da aber die Nachweisempfindlichkeit der genannten Metalle in Ferrioxyd zu gering ist, wird der Niederschlag wieder gelöst, die Lösung mit einer bestimmten Menge Kupfersalzlösung versetzt und mit H_2S gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird wieder in HNO_3 gelöst und in CuO übergeführt. Dieses enthält auch die Verunreinigungen und gelangt, da in ihm als Trägersubstanz die Nachweisempfindlichkeit größer ist als in Ferrioxyd, im Bogen zur Verdampfung. Der Fehler des Anreicherungsverfahrens wird zu 2–3% angegeben. Die Arbeitsvorschrift und 4 Analysenbeispiele von Elektrolytkupfer werden angegeben.

J. E. R. Winkler[3]) empfiehlt für die Untersuchung von vorgeschichtlichen Bronzen der Entladung möglichst bogenähnlichen Charakter zu geben. Hierdurch wird auch im Funken die Bestimmung von Zusätzen zu Cu als Grundsubstanz bis herab zu 0,01% möglich. Tabellen homologer Paare für die Bestimmung von Ni, Ag, Sn, Bi, As und Sb in Cu werden gegeben. Eine besondere Arbeit befaßt sich auch mit höheren Zinngehalten[4]).

[1]) Ann. Soc. scient. Bruxelles B **54**, 99 (1934). — [2]) Ann. Soc. scient. Bruxelles B **55**, 160 (1935). — [3]) Veröffentl. d. Landesanstalt f. Volksheilkunde Halle, Heft 7 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1222 (1935). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **218**, 45 (1934).

M. Milbourn[1]) beschreibt in seiner Veröffentlichung über den Nachweis und die Bestimmung von kleinen Mengen von Verunreinigungen in Kupfer eine Methode, welche nur kleine Probemengen benötigt und die man „Kügelchen-Methode" nennen könnte. Ähnlich wie für Zinn und Blei bei D. M. Smith[2]), H. W. Brownsdon und E. H. S. van Someren[3]) und C. St. Hitchen[4]) und für Kupfer bei E. W. Hill und G. P. Luckey[5]) und schließlich auch bei R. Breckpot[6]) werden 0,2—0,5 *g* der Probe in der engen Vertiefung eines Graphitstabes bei 40 V Spannung und 5 Amp. Stromstärke gegenüber einer Kupferanode verdampft. Einzelheiten der Technik, die Empfindlichkeiten und die Vergleichslinien werden angegeben. Die Untersuchung umfaßt die Metalle Bi, As, Pb, Fe, Ni, Ag, Sb und Sn.

Die Methode eines „synthetischen" Spektrums, angewandt auf die Bestimmung kleiner Wismutmengen in Kupfer (4.10^{-3} bis 1.10^{-4} %) schildert D. M. Smith[7]). Das Verfahren besteht darin, daß Spektren einer Legierung bekannten Gehaltes bei verschiedener Belichtungsdauer hergestellt werden und daß auf diese das Spektrum des reinen Hauptbestandteils der Legierung — hier also des Kupfers — bei solcher Belichtungsdauer aufgenommen wird, daß jeweils die Summe der Belichtungszeiten gleich groß ist. Das Ergebnis sind Vergleichsspektren, welche denjenigen einer Reihe von Standardlegierungen entsprechen. Sie werden an Hand solcher Standardproben geeicht. Im übrigen ist das Verfahren dasjenige der Vergleichsspektren.

Die Grenzen des spektrographischen Nachweises von Cd und Pd in Silber hat G. Baiersdorf[8]) ermittelt. Er gibt an für Cd $< 10^{-4}$ % im Funken, $< 10^{-6}$ % im Abreißbogen, $< 10^{-7}$ % im Bogen, für Pd 10^{-5} % im Abreißbogen und $< 10^{-6}$ % im Anätzverfahren. Für Pd werden 2 elektrochemische Konzentrationsverfahren angegeben.

Die Verwendung des Quarzspektrographen zur quantitativen Bestimmung von Verunreinigungen in Zinn hat C. St. Hitchen[9]) bearbeitet. Aus den Erfahrungen interessiert, daß As und Sb nur in Beträgen über 0,03 bezw. 0,07% erfaßt werden können, daß die größere Genauigkeit mit dem Funken, die kleinere mit dem Bogen erreicht wird und auf eine etwa auftretende Anreicherung des Probestückes an Pb, weniger an Cu und Bi zu achten ist. Gegebenenfalls ist umzuschmelzen und in kalten Gußformen abzukühlen. Eine Reihe von Kontroll- und Beleganalysen wird angeführt. Von 116 Bestimmungen wiesen 10 einen Fehler von mehr als 5%, 9 einen solchen von mehr als 10% und eine einen solchen von mehr als 25% auf. A. Schleicher.

[1]) Journ. Inst. Metals **55**, 275 (1934). — [2]) British Non-Ferrous Metals Research Assoc., Research Monograph 2. — [3]) Journ. Inst. Metals **46**, 97 (1931). — [4]) Americ. Inst. Min. metallurg. Eng. Nr. 494 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1063 (1933). — [5]) Trans. Americ. Inst. Min. metallurg. Eng. **60**, 342 (1919); vergl. diese Ztschrft. **61**, 467 (1922). — [6]) a. a. O. — [7]) Journ. Inst. Metals **55**, 283 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2416 (1935). — [8]) Sitzungsber. d. Akad. Wissensch. Wien IIa, **143**, 19 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2867 (1934). — [9]) Americ. Inst. Min. metallurg. Eng. Nr. 494 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1063 (1933).

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von
W. Fischbach.

Arsen, Antimon. Zur Bestimmung von Antimon und Arsen in der volumetrischen Analyse wendet N. H. Furman[1]) Cerisulfat an. Die Reaktion zwischen $Sb^{\cdots}$ und gestellter Cerisulfatlösung verläuft bei Zimmertemperatur und hohen Salzsäure-Konzentrationen (30—50 Vol.-%) mit genügender Schnelligkeit [dieser Befund steht im Einklang mit den Untersuchungen von H. Rathsburg[2])], so daß man das Antimon potentiometrisch bestimmen kann. Die Methode ist auch anwendbar, wenn geringe AsIII-Mengen neben $Sb^{\cdots}$ vorhanden sind. Eine gleichzeitige Oxydation von Arsen, wodurch die Sb-Bestimmung fehlerhaft wird, kann nur dann eintreten, wenn die Lösung weniger als 40 Vol.-% Salzsäure enthält; ebenso liefert die Methode fehlerhafte Werte, wenn die relative As-Konzentration groß ist.

Die von dem Verfasser angeführten Beleganalysen zeigen die gute Brauchbarkeit der Methode. Bei Sb-Mengen von 0,05—0,126 *g* betrug der Fehler im Mittel + 0,1 *mg*; bei gleichzeitiger Anwesenheit von As (0,0375 *g*) wich die gefundene Sb-Menge von der angewendeten (0,126 *g*) im Mittel um + 0,2 *mg* ab. Will man Sb und As in der Lösung bestimmen, so wird zunächst bis zum Endpunkt der Sb-Titration $Ce(SO_4)_2$ zugesetzt. Nun fügt man JCl [0,005 m-Lösung in Salzsäure (1:1) H. H. Willard und Philena Young[3])] zu und titriert bis zum Endpunkt der As-Oxydation.

Ausführung. Zu der etwa 40—70 *ccm* betragenden Lösung wird soviel konz. Salzsäure zugefügt, daß die anfängliche HCl-Konzentration mindestens 40 Vol.-% beträgt. Der Endpunkt der Sb-Titration wurde potentiometrisch festgestellt. Nach Zufügen von 10 *ccm* des Katalysators (JCl) wird die Titration bis zum zweiten Endpunkt fortgesetzt. Zum Teil wurde die von N. H. Furman und E. B. Wilson[4]) angegebene elektrometrische Methode, zum Teil die potentiometrische Methode mit einem Pt-Normal-Kalomelelektrode-System benutzt.

W. G. Leeman[5]) setzt bei der Sb-Bestimmung nach der Methode von A. H. Low[6]) vor der Titration mit Permanganat Mangansulfatlösung zu, wodurch der Umschlag etwa 1—3 Min. bestehen bleibt. Mangansulfatlösung: 110 *g* Mangansulfat, 138 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7), 130 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) auf 1 *l*. Zu jeder Titration benötigt man 60 *ccm* dieser Lösung.

B. Park und E. J. Lewis[7]) bestimmen kleine Antimon-Mengen in feinstem Raffinadekupfer spektrographisch. Das Auflösen des Kupfers und das Ausfällen von Antimon geschieht nach der von H. Blumenthal[8]) angegebenen, von den Verfassern etwas abgeänderten Methode. 500 *g* Kupfer werden zunächst mit konz. Salzsäure gekocht,

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 4235 (1932). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **61**, 1663 (1928); vergl. diese Ztschrft. **80**, 378 (1930). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 1322 (1928); vergl. diese Ztschrft. **79**, 360 (1930). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 277 (1928). — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 284 T (1932). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **57**, 565 (1918). — [7]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 182 (1933). — [8]) Diese Ztschrft. **74**, 33 (1928).

mit Wasser gewaschen und dann in Salpetersäure gelöst. Die auf ungefähr 2 *l* verdünnte Lösung wird mit Ammoniak abgestumpft, bis ein geringer bleibender Niederschlag entsteht, der wieder in wenig Salpetersäure gelöst wird. Zu der siedenden Lösung setzt man 10 *ccm* 3%ige $KMnO_4$-Lösung, kocht 5 Minuten, gibt 15 *ccm* 5%ige $MnSO_4$-Lösung zu und kocht 10—20 Minuten. Man läßt über Nacht absitzen und behandelt das Filtrat in gleicher Weise. Beide Niederschläge werden in 50 *ccm* konz. Salzsäure gelöst, die Lösung wird auf 400 *ccm* verdünnt und mit Ammoniak neutralisiert. Nach Zugabe von 10 *ccm* konz. Salzsäure leitet man heiß Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit heißer Salpetersäure und heißer Salzsäure behandelt und das Filtrat auf 10 *ccm* eingedampft.

Von dieser Lösung gibt man — genau abgemessen — 0,1 oder 0,2 *ccm* in die ausgehöhlte Spitze einer Graphitelektrode, trocknet bei 100° und bestimmt das Antimon spektrographisch im Lichtbogen (1 Minute, 50 Volt, 10—12 Ampère). Zum Vergleich benutzt man Spektrogramme aus Proben mit bekannten Sb-Gehalt und vergleicht die Stärke der Sb-Linien 2598 und 2878.

Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 2 Teile Antimon auf 10000000 Teile Kupfer. Das Eindampfen der Sb-Lösung auf ein kleineres Volumen bewirkt keine erkennbare Zunahme der Genauigkeit.

C. W. Anderson[1]) befaßt sich mit der Bestimmung kleiner Antimon-Mengen in Lot in Gegenwart von Eisen. Schon H. W. Rowell[2]) gibt an, daß bei 1% Fe der Fehler bei der direkten Bestimmung mit Bromat sich vergrößert, jedoch teilt er für größere Fe-Mengen keine endgültigen Zahlen mit. Die von dem Verfasser vorgeschlagene Methode ermöglicht selbst bei 15% Fe befriedigende Ergebnisse.

3 *g* der Probe werden in 15—20 *ccm* konz. Schwefelsäure gelöst. Die Lösung versetzt man nach dem Abkühlen mit 50 *ccm* konz. Salzsäure und 0,5 *g* $KClO_3$ zur Oxydation des zweiwertigen Eisens. Zu der von überschüssigem Chlor befreiten Lösung fügt man 20—25 *ccm* Phosphorsäure (D 1,37) und 3—4 *ccm* Na_2SO_3-Lösung hinzu, läßt 15 Minuten bei ungefähr 60° stehen, treibt das überschüssige Schwefeldioxyd aus, verdünnt mit 50 *ccm* Wasser und titriert bei ungefähr 60° mit 0,033 n-Kaliumbromatlösung. Diese wird gegen metallisches Antimon, dem ungefähr die gleiche Fe-Menge zugesetzt wird wie die in der Probe enthaltene, unter Verwendung von Methylorange eingestellt. Ebenso müssen Auflösen, Reduktion und Titration unter den gleichen Bedingungen erfolgen wie bei der Analyse. Den Indikator setzt man kurz vor dem Endpunkt der Titration zu, den man durch Vorversuch ermittelt. Der Farbumschlag ist gut zu erkennen; die zur Zerstörung des Indikators erforderliche Bromatlösung (etwa 0,1 *ccm*) wird von der Anzahl der zur Titration benötigten *ccm* abgezogen.

Über die Reduktion von Antimonsäure mit Quecksilber

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 52 (1933). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **25**, 1181 (1906); vergl. diese Ztschrft. **46**, 724 (1907).

in salzsaurer Lösung berichtet Le Roy W. Mc Cay[1]). Es gelingt eine vollkommene Umwandlung der Säure in antimonige Säure, wenn die Lösung, die $^1/_4$—$^1/_3$ ihres Volumens Salzsäure (D 1,19) enthält, 5 Minuten lang in Gegenwart von Quecksilber kräftig geschüttelt wird.

$$Sb^{\cdots\cdots} - 2\,Cl' - 2\,Hg = Sb^{\cdots} - Hg_2Cl_2.$$

Durch Luftoxydation entsteht aus dem gebildeten Mercurochlorid etwas Mercurichlorid. In Lösungen von $K_2H_2Sb_2O_7$ tritt unter den angegebenen Bedingungen selbst durch 15—20 Minuten langes Erhitzen auf dem Wasserbad und kräftiges Schütteln keine vollständige Reduktion ein. Besser werden die Ergebnisse, wenn eine Stunde lang kräftig in der Schüttelmaschine geschüttelt wird; trotzdem verbleibt manchmal über 1 *mg* Sb in der 5-wertigen Stufe. Zum Nachweis dieser geringen Mengen neben viel 3-wertigem Antimon benutzt der Verfasser angesäuertes, mit CO_2 gesättigtes und unter CO_2 aufbewahrtes Wasser, das nach Zusatz von KJ farblos bleibt und nach Stunden kaum gelb gefärbt ist. Zum Vergleich wird eine Lösung von reinem Antimontrichlorid hergestellt, die in 100 *ccm* 1—2 *mg* enthält und ungefähr die Säuremenge wie die zu prüfende Lösung. Beide Lösungen werden gleichzeitig der gleichen Behandlung unterworfen, dann vergleicht man die Farbtöne. Bei Gegenwart von SbV ist die Farbe dunkler. Auf diese Weise soll noch 0,1 *mg* SbV neben relativ großen Mengen SbIII erkannt werden können.

Ausführung der Reduktion. Geeignete Mengen der Standard-Sb-Lösung werden in einer etwa 20—25 *ccm* reines Hg enthaltenden Glasstöpselflasche von 12 *cm* Höhe und 6 *cm* Durchmesser mit 15—20 *ccm* konz. Salzsäure versetzt und auf ein Volumen von etwa 75 *ccm* gebracht. Darauf leitet man 10 Minuten reines Kohlendioxyd ein und schüttelt die verschlossene Flasche 1 Stunde in der Schüttelmaschine. Nach dem Absitzen von Hg und Hg_2Cl_2 wird die Flüssigkeit durch ein Doppelfilter (9 *cm*) gegossen, der Bodensatz 5mal mit 10 *ccm* verdünnter Salzsäure (10 konz. Salzsäure + 90 Wasser) behandelt und dann auf dem Filter mit Wasser Cl-frei gewaschen. In dem auf 200 *ccm* verdünnten Filtrat wird das Antimon titrimetrisch mit 0,1 n-Bromatlösung und Methylorange bestimmt. Das Mercurochlorid reduziert man mit Zinnchlorürlösung zu metallischem Quecksilber. Sind antimonige und arsenige Säure zusammen vorhanden, so titriert man beide zunächst mit Bromat; dann wird die auf 50 *ccm* eingedampfte Flüssigkeit wie beschrieben reduziert und das Antimon allein titriert. Die gefundenen Mengen stimmen mit den angewendeten gut überein.

AsV, SnIV, Pb, Bi und Cd stören unter den angegebenen Bedingungen nicht. Eine in Gegenwart der 3 als Chloride vorliegenden Metalle ausgeführte Sb-Bestimmung ergab statt 0,1067 *g* Sb 0,1069 *g*. Cuprisalze werden durch Quecksilber zu Cuprosalzen reduziert, die jedoch durch einen Luftstrom innerhalb $^1/_2$ Stunde wieder oxydiert werden können. Hierbei erleidet SbIII keine Veränderung, so daß nach der Reduktion von SbV und Cuprisalzen mit Hg und Durchleiten von Luft das Antimon titriert werden kann. Die Ergebnisse sind etwas zu niedrig.

W. Fischbach.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 1 (1933).

Legierungen. Zur Bestimmung von Bleilegierungen gibt B. S. Evans[1]) Methoden an.

Thallium kann wie Antimon in saurer Lösung mit Bromat titriert werden. In Pb-Sb-Tl-Legierungen muß das Thallium von Antimon getrennt werden. Die von dem Verfasser benutzte Methode zur Bestimmung des Thalliums in Bleilegierungen beruht auf dem Unterschied, daß Bleijodid in ammoniakalischer Ammoniumcitratlösung löslich ist und Thallium nicht. 10 *g* der Probe werden in 120 *ccm* Citronensäure-Lösung (100 *g* in 200 *ccm* Wasser) und 50 *ccm* Salpetersäure (D 1.2) gelöst. In die mit Ammoniak alkalisch gemachte Lösung gibt man in der Kälte 10 *ccm* 0.5%ige $AgNO_3$-Lösung und 20 *ccm* 4%ige KJ-Lösung. Die Zugabe von Silbernitrat, das zusammen mit dem Thallium als Jodid ausfällt, macht den Niederschlag leicht filtrierbar und scheint die Fällung, die nach L. Moser und A. Brukl[2]) unvollständig ist, günstiger zu gestalten. Man läßt über Nacht stehen. Der abfiltrierte, 4mal mit 2%igem Ammoniak, das 0.1% KJ enthält, ausgewaschene Niederschlag, wird dann noch 6 mal mit der gleichen Waschflüssigkeit unter Zusatz gesättigter KCN-Lösung (10 *ccm* auf 500 Waschflüssigkeit) ausgewaschen. Die Fällung wird mit Salzsäure in Lösung gebracht und das Thallium in der mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösung mit Natriumsulfid gefällt. Das Sulfid löst man nach dem Auswaschen mit heißem Wasser in 10 *ccm* gesättigter Bromsalzsäure, wäscht nach mit heißem Wasser, dann mit 40 *ccm* Salzsäure und nochmals mit heißem Wasser bis auf ungefähr 300 *ccm*. Zur Reduktion des Thalliums wird ein SO_2-Strom 2—3 Minuten durch die Lösung hindurch geleitet. Nach Entfernung des überschüssigen Gases titriert man mit Bromat bei 55°. Bei Gegenwart von 10 *g* Pb, 0.20 *g* Sb und 0.1 *g* Cd wurde die zugesetzte Thalliummenge (0.01—0.05 *g*) mit sehr guter Übereinstimmung wiedergefunden.

Tellur kann wie Arsen durch unterphosphorige Säure gefällt und im Gegensatz zum Arsen in verdünnter Schwefelsäure gelöst werden. Vorschrift: Das mit Hypophosphit gefällte Tellur wird mit 0,5 *g* KJ und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und nach eingetretener Lösung unter Zusatz kleiner Mengen Natriumhydrocarbonat, wie Arsen, mit Jodlösung titriert, bis keine CO_2-Entwicklung mehr stattfindet. Nach dieser Methode wurden für Tellurmengen von 0,0010 bis 0.0050 *g* leidlich genaue Resultate erhalten.

In Pb und Pb-Sb-Cd-Legierungen wird das Tellur folgendermaßen bestimmt. 10 *g* der Probe löst man in 60 *ccm* Salpetersäure (D 1.2) unter Zusatz von 50 *ccm* Weinsäurelösung. Die Lösung wird abgekühlt und mit Ammoniak versetzt.

Ein zu großer Überschuß ist zu vermeiden, damit später keine Ausscheidung von Ammoniumhydrotartrat entsteht. Die Lösung muß klar sein. Dann wird mit Weinsäure stark angesäuert (Lackmus), das Bleitartrat abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat

[1]) Analyst **58**, 450 (1933). — [2]) Monatsh. f. Chem. **47**, 667 (1926); vergl. diese Ztschrft. **93**, 134 (1933).

versetzt man mit 10 *ccm* 4%iger KJ-Lösung und 40 *ccm* Schwefelsäure (1:3). Den entstehenden Niederschlag filtriert man nach ¼ Stunde ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser 2—3mal aus und erwärmt das Filtrat nach Zusatz von 20 *ccm* 20%iger NH_4Cl-Lösung und 2—3 *g* Natriumhypophosphit bis zum Verschwinden der Jodfarbe. Nach weiterem Zusatz von 5 *g* Hypophosphit wird ½ Stunde gekocht, die gleiche Zeit in der Wärme stehen gelassen und der heiß abfiltrierte Niederschlag mit heißer 5%iger NH_4Cl-Lösung ausgewaschen. Niederschlag samt Filter löst man im Becherglas mit einem Gemisch von 10 *ccm* gesättigter Bromsalzsäure, 20 *ccm* Salzsäure und 30 *ccm* Wasser und versetzt die vom Filterbrei abfiltrierte Lösung (300 *ccm*) mit 10 *ccm* 4%iger KJ-Lösung. Nach eingetretener Entfärbung durch Hypophosphit wird das Tellur wie vorher gefällt, nur wird der zum Abfiltrieren des Niederschlags benutzte Filterbrei vorher mit Brom und Salzsäure behandelt. Man wäscht mit heißer 5%iger NH_4Cl-Lösung aus, übergießt den Niederschlag im Becherglas mit 2—3 *ccm* Schwefelsäure (1:3) und 10 *ccm* 4%iger KJ-Lösung und gibt einen gemessenen Überschuß 0,01 n-Jodlösung und etwa 50 *ccm* Wasser zu. Nach 2—3 Minuten wird $NaHCO_3$-Lösung in kleinen Anteilen zugegeben, bis keine starke CO_2-Entwicklung mehr eintritt. Nun wird bei Gegenwart von 5 *ccm* Benzol mit einer 0,01 n-Lösung von arseniger Säure bis zur Entfärbung des Benzols titriert (2—3 Tropfen im Überschuß). Man setzt 3—4 *g* $NaHCO_3$, 30 *ccm* Wasser und etwas Stärkelösung zu und titriert mit 0,01 n-Jodlösung.

Das Tellur wurde in künstlichen Gemischen (10 *g* Pb, 0,2 *g* Sb, 0,1 *g* Cd und 0,0010—0,0050 *g* Te) quantitativ wiedergefunden.

Cer. Die in Frage kommenden Legierungen enthielten nur Pb und Ce. Die Trennung wird mit Natriumperborat in schwach saurer Lösung, die Oxydation von $Ce^{...}$ in schwefelsaurer Lösung mit $NaBiO_3$ vorgenommen. 10 *g* der Legierung werden in 50 *ccm* Salpetersäure (D 1,2), verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, gelöst; die Lösung wird mit Ammoniak alkalisch gemacht. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure (gegen Lackmus, 3 bis 4 Tropfen Säure im Überschuß) erwärmt man auf 90°, fügt 2 *g* Natriumperborat zu, schüttelt um und filtriert sofort, wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser aus, löst ihn in heißer Salpetersäure (D 1,2), und fügt zur Lösung Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure wird das Cer in gleicher Weise gefällt und der Niederschlag nach dem Abkühlen filtriert. Man löst ihn in 50 *ccm* Schwefelsäure (1:3) und führt das Cer in der etwa 150 *ccm* betragenden Lösung durch Zugabe von 0,5 *g* $NaBiO_3$ und 5 Minuten langes Kochen in die Ceristufe über. Ein ungelöster Überschuß an $NaBiO_3$ wird abfiltriert und mit 2%iger Schwefelsäure ausgewaschen. Zum Filtrat setzt man eine abgemessene $FeSO_4$-Lösung, 1 *ccm* einer 0,1%igen wäßrigen Lösung von Patentblau (Disulphine Blue) und titriert mit 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung zurück[1]). Die zu 10 *g* Pb zugesetzten Cer-Mengen von 0,0010—0,0200 *g* wurden mit sehr guter Übereinstimmung wiedergefunden.

[1]) Siehe J. Knop, diese Ztschrft. **85**, 257 (1931) und J. Knop und Olga Kubelkowá, diese Ztschrft. **85**, 401 (1931).

Antimon. In den meisten Legierungen kann man das Antimon nach dem Lösen in Perchlorsäure direkt mit Bromat titrieren[1]). Bei Gegenwart von Thallium wird die Legierung in der gewöhnlichen Weise nach der Perchlorsäuremethode in Lösung gebracht, nach Behandlung mit Salzsäure das Bleichlorid abfiltriert und mit 5%iger Salzsäure ausgewaschen. Aus dem Filtrat wird das Antimon nach der von K. K. Järvinen[2]) angegebenen Methode folgendermaßen isoliert. Man setzt dem Filtrat 1 *g* Elektrolyteisen zu, kocht 1 Stunde, filtriert heiß und wäscht das Antimon mit heißem Wasser aus. Man behandelt Filter samt Niederschlag mit 25 *ccm* Salzsäure (1:1), der Brom zugesetzt wurde, filtriert die Lösung vom Filterbrei ab und wäscht mit 5%iger Salzsäure aus. In das auf 300 *ccm* verdünnte Filtrat leitet man Schwefeldioxyd ein, verkocht den Überschuß und fällt das Antimon als Sulfid. Den abfiltrierten und mit 5%iger NH_4Cl-Lösung ausgewaschenen Niederschlag löst man in einem Gemisch von 100 *ccm* Wasser, 25 *ccm* Salzsäure und 5 *ccm* einer gesättigten Bromsalzsäure und titriert mit Bromat.

Bei Gegenwart von Tellur wird dieses durch das zur Reduktion benutzte Schwefeldioxyd ausgefällt; man filtriert ab und wäscht mit 5%iger Salzsäure aus.

Zinn. Die Bestimmung wurde direkt nach einem von Evans[3]) früher schon angegebenen Verfahren ausgeführt.

Quecksilber. Diese Bestimmung wurde ebenfalls schon früher angegeben[4]). In diesem Fall wird die Legierung in einem Gemisch von Salpetersäure und Citronensäure gelöst und der Säuregehalt der Lösung vor der Filtration über Kupfer auf die erforderliche Höhe gebracht.

Kupfer. Die Analyse kann nach den gewöhnlichen Verfahren ausgeführt werden, jedoch benutzt Evans folgende, schneller zum Ziel führende Methode. Die Legierung (10 *g*) wird durch Zugabe von 40 *ccm* Citronensäurelösung (s. o.) und 100 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) gelöst und die Lösung ammoniakalisch gemacht. Dann fügt man 10 *ccm* gesättigte KCN-Lösung und 10 *g* Natriumhydrosulfit zu, kocht auf und filtriert den Pb und Sb enthaltenden Niederschlag nach $^1/_4$ Stunde ab. Im Filtrat wird etwa vorhandenes Cadmium mit Natriumsulfid ausgefällt und das Kupfer durch Ansäuern mit Essigsäure abgeschieden.

Nickel. Die vorgeschlagene Methode ist nur anwendbar, wenn keine anderen Metalle anwesend sind, die in ammoniakalischer Lösung mit Glyoximlösung eine Färbung geben. [Abänderung der Methode von A. P. Rollet[5])]. 20 *g* werden in 40 *ccm* der bereits angegebenen Citronensäurelösung und 200 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) gelöst; die Lösung wird auf 500 aufgefüllt. Zur Analyse benutzt man 25 *ccm* entsprechend 1 *g* der Legierung. Man bringt die Lösung in einen Neßler-Cylinder, fügt 10 *ccm* Citronensäurelösung zu, dann Ammoniak (1:1), bis der Niederschlag sich gerade wieder löst, und noch 5 *ccm* im Überschuß.

---

[1]) B. S. Evans, Analyst **57**, 554 (1932). — [2]) Diese Ztschrft. **62**, 184 (1923). — [3]) Analyst **57**, 554 (1932). — [4]) B. S. Evans, Analyst **51**, 229 (1926). — [5]) Compt. rend. **183**, 212 (1926); vergl. diese Ztschrft. **86**, 252 (1931).

Darauf setzt man 2 *ccm* einer gesättigten Lösung von Glyoxim in Aceton und 20 *ccm* Bromwasser zu und füllt zur Marke auf. Die Vergleichslösung — 10 *ccm* mit Ammoniak neutralisierte Citronensäurelösung, 5 *ccm* Ammoniak (1:1), 20 *ccm* Bromwasser und 2 *ccm* Glyoximlösung — versetzt man mit bekannter Ni-Lösung (1 *ccm* = 0.00005 *g*) bis zur Farbgleichheit. Zweckmäßig gibt man die Nickellösung nur langsam zu, da die Färbung erst allmählich eintritt. In Gegenwart von 0,97 *g* Pb, 0,02 *g* Sb und 0,01 *g* Cd wurden nach den Beleganalysen die zugesetzten Ni-Mengen (0,00002—0,00010) mit guter Übereinstimmung wiedergefunden. Bei Anwesenheit von Spuren Kupfer setzt man zur Vergleichslösung die gleiche Menge Cu hinzu.

Calcium. Zur Bestimmung in Blei-Calciumlegierungen[1]) löst man in Salpetersäure und dampft zur Trockne. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und der größte Teil von Blei mit Salzsäure gefällt und abfiltriert. Das wieder zur Trockne eingedampfte Filtrat nimmt man mit 80 *ccm* Wasser und 20 *ccm* Salzsäure auf, kocht und filtriert nach dem Abkühlen das abgeschiedene Bleichlorid ab. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisiert, mit Salzsäure leicht angesäuert und nach dem Kochen mit einem Überschuß an Brom und Ammoniak versetzt, wodurch das noch in Lösung befindliche Blei ausgefällt wird. Dann bringt man auf Volumen, fällt in einem aliquoten Teil das Calcium als Oxalat und titriert es mit $KMnO_4$-Lösung.

In Gegenwart von Sb und Cd ist die Methode nicht anwendbar. In diesem Fall löst Evans[2]) die Probe nach einer von ihm schon früher angegebenen Methode. Zur Entfernung von Sb wird in Abwesenheit von Cd die Lösung eine Stunde lang mit Bleifolie erhitzt, dann wird das Calcium, wie bei Blei-Calcium-Legierungen beschrieben, bestimmt. In Gegenwart von Cadmium wird die Hauptmenge von Blei als Chlorid abgeschieden und dann die schwach salzsaure Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. In dem eingeengten Filtrat der H_2S-Fällung wird das Calcium, nach Behandlung mit Brom und Ammoniak, in der oben angegebenen Weise bestimmt.

Barium. Die hierfür benutzte Methode wurde von K. F. Allen vom Research Department Woolwich ausgearbeitet. Der Arbeitsgang ist der gleiche wie bei Calcium bis zu dem Punkt, bei dem die letzten Spuren Blei ausgefällt werden. Barium wird mit 5 *ccm* 20%iger Ammoniumbichromatlösung gefällt. Den Niederschlag löst man in Salpetersäure (D 1,2), gibt zur Lösung einen Überschuß von Ferroammonsulfatlösung und titriert mit 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung zurück. Man erhält sehr gute Übereinstimmung.

Die Trennung von Ba und Ca in Legierungen ergibt sich aus dem Vorhergehenden. W. Fischbach.

Über die Fällung von basischen Bleisalzen und von Metallphosphaten berichtet L. Cloutier[3]) in einer sehr ausführlichen Arbeit. An

[1]) J. König, Chem. Ztg. **43**, 135 (1919); vergl. diese Ztschrft. **72**, 388 (1927). — [2]) Analyst **52**, 565 (1927); vergl. diese Ztschrft. **80**, 447 (1930). — [3]) Ann. de Chim. [10] **19**, 5 (1933).

Hand zahlreicher in Tabellen und Kurven wiedergegebener Versuche teilt er seine Beobachtungen mit, die er unter den verschiedensten Bedingungen erhalten hat. Zu seinen Untersuchungen benutzt er den von P. Jolibois[1]) angegebenen Apparat, der es ermöglicht, innerhalb einer $^1/_{100}$ Sekunde 2 Lösungen unter bestimmten Verhältnissen zu mischen. Aus der Fülle der Beispiele seien nur einige Fälle etwas eingehender besprochen: im übrigen muß auf die Arbeit verwiesen werden.

Lösungen von $Pb(NO_3)_2$ und Na_2CO_3. Die Bleilösung ist bei allen Versuchen 0,1 n, entspricht also 0,05 Mol. PbO/l. Der Titer der Fällungslösung schwankt von 0,005 bis 0,50 *m*. Liegt das Molekularverhältnis CO_2: PbO in der Lösung zwischen 0,1 und 1,0, so entsteht $PbCO_3$, bei einem Verhältnis zwischen 1 und 3 beobachtet der Verfasser die Bildung von Gemischen von neutralem Carbonat mit basischem und über 3—10 entsteht nur basisches Carbonat von der Formel $2\,PbCO_3 . Pb(OH)_2$, bekannt als Bleiweiß. Bei sehr großem Na_2CO_3-Überschuß schließt der gebildete Niederschlag infolge von Adsorption stets Fällungsmittel ein.

Bei Versuchen mit Natronlauge-Zusatz entstehen stärker basische Niederschläge wechselnder Zusammensetzung. Bei kleineren Zusätzen wächst die Basizität schneller.

Mischungen von $Pb(NO_3)_2$- und $NaHCO_3$-Lösungen liefern nur Niederschläge von $PbCO_3$, wenn die Molarität der $NaHCO_3$-Lösung 0,005 bis 0,25 ist.

$Pb(NO_3)_2$- und $K_2Cr_2O_7$-Lösungen. Wie bei den vorhergehenden Versuchen ist die $Pb(NO_3)_2$-Lösung stets 0,1 n = 0,05 m, dagegen schwankt der Titer der $K_2Cr_2O_7$-Lösung von 0,0033—0,33 m. Das Molekularverhältnis CrO_3: PbO in der Lösung liegt demnach zwischen 0,066 und 6,6. Aus der beigefügten Tabelle ist ersichtlich, daß in neutraler Lösung in allen Fällen neutrales Bleichromat entsteht. Durch Zusatz von Kalilauge konnte der Verfasser zwei Niederschläge von bestimmter Zusammensetzung erhalten: $PbCrO_4 . PbO$ und $PbCrO_4 . 2PbO$. Andere Chromate konnten nicht erhalten werden.

$Pb(NO_3)_2 + NaCl + NaOH$. Es ergaben sich die beiden basischen Salze $PbCl_2 . PbO$ und $PbCl_2 . 6PbO$; dagegen ließen sich die von anderer Seite beschriebenen Verbindungen $PbCl_2 . 2PbO$ und $PbCl_2 . 4PbO$ nicht darstellen.

$Pb(NO_3)_2 + NaJ + NaOH$. Der Verlauf der Kurve zeigt, daß man immer stärker basische Gemische von PbJ_2 und $Pb(OH)_2$ erhält. Ist die Molekularkonzentration der Natronlauge 7mal größer als die der NaJ-Lösung, dann löst sich der Niederschlag wieder. Es bildet sich also kein basisches Bleijodid bestimmter Zusammensetzung.

$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 + NaOH$. Man erhält $PbSO_4$, wenn die Molekularkonzentration der Natronlauge gleich 1 oder niedriger als die der Schwefelsäure ist. Bildung von basischem Bleisulfat ($PbSO_4 . 3PbO$) tritt ein bei einer 3—6fach größeren Molekularkonzentration der Natronlauge gegenüber der Schwefelsäure. Darüber hinaus enthält der Niederschlag

[1]) Compt. rend. **169**, 1095 (1919).

nur Spuren von $PbSO_4$ neben $Pb(OH)_2$ und schließlich löst sich der Niederschlag wieder auf.

0,05 n-$Pb(NO_3)_2$- und 0,5 n-NaOH-Lösung nebst wechselnden Mengen Wasserstoffsuperoxyd. Man erhält ein Gemisch von Oxyden. Mit zunehmender H_2O_2-Konzentration steigt der Gehalt an aktivem Sauerstoff, um dann bei den höchsten Konzentrationen abzunehmen. Die Zusammensetzung des Gemisches entspricht anfangs Pb_2O_3, dann erhält man Gemische zwischen Pb_2O_3 und PbO_2 und schließlich zwischen Pb_2O_3 und Pb_3O_4.

Bei veränderlicher NaOH-Konzentration [$Pb(NO_3)_2$ und $H_2O_2 = 0{,}025$ Mol./l] steigt der Gehalt der Niederschläge an aktivem Sauerstoff zunächst ebenfalls mit zunehmender Konzentration, bleibt aber dann für die höchsten Konzentrationen konstant. Der erhaltene Höchstwert entspricht der Formel $4\,PbO_2 \cdot 3\,PbO$, die Niederschläge müssen aber mehr als Gemische, denn als bestimmte Körper angesehen werden.

$Pb(NO_3)_2 + Na_2SiO_3 + NaOH$. Es wurde ein Silicat bestimmter Zusammensetzung $2SiO_2 \cdot 3Pb(OH)_2$ erhalten. Andere Silicate sind wahrscheinlich Gemische.

$Pb(NO_3)_2 + Na_2B_4O_7 + NaOH$. Ist NaOH nicht zugegen, so erhält man für äquimolekulare Lösungen neutrales Bleiborat $PbO \cdot B_2O_3$. Bei Gegenwart von NaOH wurde ein in der Literatur bis jetzt noch nicht beschriebenes basisches Borat von der Formel $7Pb(OH)_2 \cdot 2B_2O_3$ gefunden.

Metallphosphate. Es gelang nicht, beim Mischen wäßriger Lösungen von Pb-, Cu-, Fe-, UO_2-, Al-, Zn-, Ag-, Mn- oder Cr-Salzen mit H_3PO_4 und NaOH bestimmte basische Phosphate zu erhalten; immer erhielt man Gemische von normalem Phosphat mit wechselnden Mengen Oxyd. Bei Gegenwart freier Phosphorsäure entstehen neutrale Phosphate, z. B. $Pb_3(PO_4)_2$ und UO_2HPO_4. Phosphate von Cu, Al, Zn, Ag, Mn, Cr werden nur durch Na_2HPO_4 gefällt. $FePO_4$ entsteht in Gegenwart von NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4; dagegen gibt Na_3PO_4 mit $FeCl_3$ eine beständige kolloidale Lösung von $FePO_4$. W. Fischbach.

Eine jodometrische Bestimmung von Kupfer wird von T. H. Whitehead und H. S. Miller[1]) angegeben. Die Verfasser untersuchen zunächst den Einfluß, den Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Weinsäure in größeren Beträgen (5—50 *ccm* von 8 n-Säure) auf die Genauigkeit der jodometrischen Cu-Titration ausüben. Es ergab sich, daß größere Mineralsäuremengen höhere Werte liefern, daß jedoch 5 *ccm* Mineralsäure die gleiche Genauigkeit liefern wie 5 *ccm* 8 n-Essigsäure, sodaß das Eindampfen bis zur Trockne nicht erforderlich ist. Die Standardmethode, die man sonst nur mit 5 *ccm* 8 n-Essigsäure ausführt, wird von den Verfassern folgendermaßen abgeändert. Zu 50 *ccm* einer $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$-Lösung (5,6 *g* in 1000) werden 5 *ccm* Schwefelsäure, 5 *ccm* Salpetersäure und 5 *ccm* Salzsäure zugegeben. Dann dampft man bis auf 5 *ccm* Gesamtvolumen ein, läßt

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 15 (1933).

abkühlen, setzt 5 *ccm* 8 n-Essigsäure zu, verdünnt auf 50 *ccm* und titriert mit Thiosulfatlösung.

Weinsäure gibt noch etwas genauere Werte als Essigsäure.

W. Fischbach.

Blei. Ein elektrothermisches Verfahren zur Trennung von Blei und Zink in an diesen reichen Eisenerzen beschreibt B. Bogitch[1]). Der von dem Verfasser benutzte elektrische Ofen, der mit Chromit ausgekleidet ist und eine Leistungsfähigkeit von 300 kwh besitzt, ist mit 2 Kondensationskammern (heiß und kalt) verbunden, letztere mit Wasserzerstäubung, um ein besseres Niederschlagen von Zinkstaub zu begünstigen. Bei der Verschmelzung werden 4 Fraktionen erhalten:

1. auf der Ofensohle Werkblei mit fast der Gesamtmenge des im Erz enthaltenen Silbers, darüber:

2. ein Kupferstein mit der Hauptmenge von Kupfer, Nickel, Eisen, woraus sich die Metalle durch weitere Behandlung gewinnen lassen;

3. in dem Wärmespeicher (Regenerator) Zinkstaub mit fein verteiltem Bleisulfid (die daraus mit Schwefelsäure erhaltene Auflösung kann zur Zinkelektrolyse benutzt werden);

4. Schlacke mit geringen, zu vernachlässigenden Mengen von Blei und Zink.

Auf Grund seiner Versuche kommt Bogitch zu folgenden Schlußfolgerungen. Nach dem elektrothermischen Verfahren wird der Verlust an Metallen in der Schlacke auf ein Mindestmaß herabgedrückt, die anderen Fraktionen können zur Gewinnung der einzelnen Bestandteile sofort der Raffination unterworfen werden.

Die in den Zinkstaub übergehende Bleimenge ist von dem Schwefelgehalt des abgerösteten Erzes abhängig, und dieser wieder dient zur Bindung von Kupfer und Eisen in dem Kupferstein. Sulfate sind für gute Ofenleistung nachteilig, besonders wegen des großen Elektrodenverbrauchs.

Elektroden- und Energieverbrauch hängen vor allem von der Zinkmenge ab, die destilliert werden muß. Ein Zinkgehalt von 8,3% erfordert für die Tonne Erz 800 kwh und 8 *kg* Elektroden und ein Zinkgehalt von 24% 1200 kwh und 15 *kg* Elektroden.

Zur Bestimmung von Blei in sauren Calciumphosphatlösungen geben D. W. Kent-Jones und C. W. Herd[2]) folgende Methode an. 2 *g* der Probe werden in heißer konz. Salzsäure gelöst. Die gekühlte Lösung wird mit 40 *ccm* Ammoncitratlösung[3]) und 15 *ccm* Ammoniak (D 0,880) versetzt; nach Zusatz von 1 *ccm* einer 10%igen KCN-Lösung wird das Blei durch 3maliges Extrahieren mit Diphenylthiocarbazon (10 *ccm*, 5 *ccm*, 5 *ccm* des Reagenses) ausgezogen. Die

[1]) Compt. rend. **195**, 127 (1932). — [2]) Analyst **58**, 152 (1933). — [3]) J. R. Nicholls, Analyst **56**, 594 (1931); man löst 400 *g* Citronensäure in Wasser, versetzt allmählich mit 340 *ccm* konz. Ammoniak und füllt auf 1 *l* auf.

Verfasser wenden die von N. L. Allport und G. H. Skrimshire[1]) vorgeschlagene Methode an mit dem Unterschied, daß sie an Stelle von 0.5 *ccm* Schwefelsäure 1 *ccm* zufügen. Die Empfindlichkeit beträgt 1:5000.

Das von J. H. Hamence[2]) zur Trennung und Bestimmung von Spuren Blei in Gegenwart kleiner Eisenmengen angegebene Verfahren beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Rhodanide in einer Mischung gleicher Teile Äther und Amylalkohol. Die Löslichkeit des Bleirhodanids [$Pb(SCN)_2$] ist bei 12° C nahezu null, während Eisenrhodanid in der Mischung löslich ist.

Verfahren für Alkali- und Erdalkali-salze.

Zu 5 *g* des in einem Scheidetrichter mit 30 *ccm* Wasser gelösten Salzes fügt man 5 *ccm* 10%ige Salpetersäure und 5 *ccm* gesättigte NH_4CNS-Lösung, schüttelt um und extrahiert die Lösung mit einem Gemisch gleicher Teile Amylalkohol und Äther (je 15 *ccm*). In der wäßrigen Lösung wird das Blei mit Schwefelwasserstoff colorimetrisch bestimmt.

Zeigt die wäßrige Lösung nach der 1. Extraktion eine ausgesprochene Rotfärbung, so muß man nochmals mit dem gleichen Gemisch extrahieren; dagegen kann eine Spur einer Rotfärbung vernachlässigt werden, da die in Lösung befindlichen geringen Fe-Mengen auf die colorimetrische Pb-Bestimmung keinen Einfluß ausüben. Bei einem Gehalt von mehr als 0.2 *mg* Blei muß die in dem Scheidetrichter verbleibende Fe-Lösung nochmals mit einigen *ccm* verdünnter Salpetersäure ausgewaschen werden.

Zur Prüfung der Genauigkeit wurden von dem Verfasser zu 5 *g* eines bleifreien Salzes bekannte Mengen $Pb(NO_3)_2$- und $FeCl_3$-Lösung zugesetzt; das Blei wurde mit guter Übereinstimmung wiedergefunden. Eine Ausnahme bildet der Zusatz zu $(NH_4)_2SO_4$; hier wurde nur die Hälfte des zugesetzten Bleis gefunden (zugesetzt 1 *mg* Pb zu 5 *g*, gefunden 0.5 *mg*, bei einem Zusatz von nur 0.30 *mg* Pb wurden dagegen 0.29 *mg* gefunden). Anwendung einer viel kleineren Menge der Probe kann den Übelstand beseitigen.

Für organische Verbindungen und Calciumphosphat werden besondere Analysenvorschriften angegeben. FeII muß durch 5 *ccm* 10%ige Salpetersäure oxydiert werden.

Kupfer, das mit Rhodanid eine Gelbfärbung bildet, wird durch Zusatz von Ammoniak und KCN unschädlich gemacht. W. Fischbach.

Über den Einfluß des p_H-Wertes auf Fällungen von Mg, Zn, Co, Ni, Cu und Mo in essigsaurer Lösung mit Oxychinolin haben H. R. Fleck und A. M. Ward[3]) Untersuchungen angestellt. In allen Fällen betrug das Gesamtvolumen einschließlich 5 *g* Ammonacetat und 10 *ccm* einer 2%igen Lösung von Oxychinolin in n-Essigsäure 145 oder 160 *ccm*, je nachdem ob 10 oder 25 *ccm* der gestellten Metallsalzlösung angewendet wurden.

Magnesium[4]). Die benutzte Lösung enthielt in 10 *ccm* 13.75 *mg*

[1]) Analyst **57**, 440 (1932); vergl. diese Ztschrft. **101**, 383 (1935). — [2]) Analyst **57**, 622 (1932). — [3]) Analyst **58**, 388 (1933). — [4]) R. Berg, diese Ztschrft. **71**, 23 (1927); Fr. L. Hahn und K. Vieweg, diese Ztschrft. **71**, 122 (1927).

Mg (13,9393 *g* $MgSO_4\,7\,H_2O/l$), was 197,0 *mg* $Mg(C_9H_6ON)_2\,.\,2H_2O$ und 45,22 *ccm* 0,1 n-$KBrO_3$-Lösung entspricht.

Eine Lösung, enthaltend 10 *ccm* der $MgSO_4$-Lösung 25 *ccm*, Ammonacetatlösung (200 *g/l*), 80 *ccm* Wasser, 20 *ccm* n-Natronlauge und 10 *ccm* der oben erwähnten Oxychinolinlösung, wurde 3–5 Minuten gekocht und durch einen Glasfiltertiegel (1 G 3) filtriert. Zur Messung des p_H-Wertes bei Zimmertemperatur wurde das unverdünnte Filtrat aufgehoben. Der mit heißem Wasser ausgewaschene Niederschlag $Mg(C_9H_6ON)_2\,.\,2H_2O$ wog nach dem Trocknen bei 100° 175 *mg*. Er wurde in 2 n-Salzsäure gelöst, die Lösung mit einem geringen Überschuß 0,1 n-Kaliumbromat-bromidlösung versetzt und mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Erforderlich waren 40,2 *ccm* 0,1 n-Bromatlösung. Der p_H-Wert wurde potentiometrisch mittels Wasserstoff-Kalomelelektroden und Capillarelektrometer bestimmt: E.M.K. (beobachtet) 0,762 V., Temperatur 19° C, woraus sich ergibt $p_H = 8{,}91$.

10 *ccm* Mg-Lösung, 25 *ccm* Ammonacetatlösung, 65 *ccm* Wasser, 35 *ccm* Natronlauge und 10 *ccm* Oxychinolinlösung. Gefunden 197,0 *mg* Mg $(C_9H_6ON)_2\,.\,2H_2O$, verbraucht 45,2 *ccm* 0,1 n-Bromatlösung; E.M.K. 0,795 Volt; Temp. 18° C, woraus sich ergibt $p_H = 9{,}51$.

Wie aus der angegebenen Tabelle ersichtlich ist, liegt die vollständige Fällung zwischen den p_H-Werten 9,44 und 12,66.

Zink[1]). Zu jeder Bestimmung wurden 25 *ccm* einer 32,1 *mg* Zink [entsprechend 173,4 mg Zn $(C_9H_6ON)_2$, bei 120–130° C getrocknet] und 39,27 *ccm* 0,1 n-Bromatlösung enthaltenden Lösung im Gesamtvolumen von 160 *ccm* wie bei Magnesium gefällt. Aus saurer Lösung fällt die Zinkoxychinolinverbindung gut krystallinisch aus; eine stärker saure Lösung muß man zur vollständigen Fällung mindestens 5 Minuten kochen; die Niederschläge aus Lösungen mit den höchsten p_H-Werten sind anscheinend amorph. Hier liegt die vollständige Fällung zwischen den p_H-Werten 4,58 und 13,4 bei einem Gesamtvolumen von 160 *ccm* (5 *g* Ammonacetat, 80 *ccm* n-Essigsäure, 70 *ccm* Natronlauge, 10 *ccm* Oxychinolinlösung).

Kobalt[2]). Verwendet: 10 *ccm* Kobaltsulfatlösung mit 29,53 *mg* Kobalt. Verfahren wie bei Mg. Bei Lösungen, denen mehr als 20 *ccm* n-Natronlauge zugefügt werden soll, ist es zweckmäßig, zuerst die 2%ige Oxychinolinlösung zuzusetzen und dann erst das Alkali, da sonst das Kobalt als Hydroxyd ausfällt. Da die Zusammensetzung des bei 120° getrockneten Niederschlags unbestimmt ist – sie entspricht annähernd der Formel $3Co(C_9H_6ON)_2\,.\,2H_2O$ – wurde die Titration mit Bromat benutzt. Vollständige Fällung liegt zwischen den p_H-Grenzen 4,33 (entsprechend 11,5 *ccm* Eisessig) und 14,5 (entsprechend 100 *ccm* 5 n-Natronlauge) bei einem Gesamtvolumen von 145 *ccm*.

Nickel[3]). Für Nickel sind die p_H-Grenzen die gleichen wie für Kobalt.

[1]) Vergl. Fr. L. Hahn und K. Vieweg, a. a. O. — [2]) R. Berg, diese Ztschrft. **76**, 196 (1929). — [3]) R. Berg, diese Ztschrft. **76**, 191 (1929).

Kupfer[1]). Analog wie für Zink. p_H-Intervall von 5,33, das sind 10 *ccm* n-Essigsäure bis 14,55, das sind 110 *ccm* 5 n-Natronlauge. (Gesamtvolumen 160 *ccm*). **Titration nicht anwendbar.**

Molybdän[2]). Der Molybdängehalt wurde ermittelt zu 56,64 *mg* (als $PbMoO_4$ gewogen) und zu 56,38 *mg* durch Fällung mit α-Benzoinoxim[3]). Im letzteren Fall war der Niederschlag dicht und schwer zu behandeln. Die Oxychinolinfällung geschieht wie bei Mg. Der bei 130 bis 140° C getrocknete Niederschlag wird als $MoO_2(C_9H_6ON)_2$ gewogen. Das Titrationsverfahren ist nicht anwendbar, da der getrocknete Niederschlag sich weder in Säure noch in Königswasser noch in Alkali löst. Grenzen für den p_H-Wert 3,60 (entsprechend 20 *ccm* Eisessig) und 7,33 (entsprechend 9 *ccm* n-Natronlauge). Gesamtvolumen 145 *ccm*.

Auf Grund der Versuche und Ergebnisse kann nicht allgemein gefolgert werden, daß eine Trennung der erwähnten Metalle auf dieser Grundlage möglich ist. Durch Bildung von Mischkrystallen kann das Mitfallen mehrerer Komplexe bei einem bestimmten p_H-Wert bedingt werden, bei dem sonst nur das Oxychinolat eines bestimmten Metalls, wenn es allein vorhanden ist, ausfällt. Bei folgenden Trennungen haben die Verfasser ganz befriedigende Ergebnisse erhalten.

Molybdän und Kobalt. Zu der die beiden Metalle und 5 *g* Ammonacetat enthaltenden heißen wäßrigen Lösung (80 *ccm*) werden 60 *ccm* n-Natronlauge und 10 *ccm* einer 5%igen Lösung von Oxychinolin in 2 n-Essigsäure zugesetzt; nun wird 5 Min. gekocht. Das Kobaltoxychinolat wird abfiltriert; durch Zugabe von 7,55 *ccm* Eisessig zu dem heißen Filtrat wird das Molybdän gefällt. Beide Niederschläge können nach dem Auswaschen mit heißem Wasser, wie bei den einzelnen Metallen angegeben, bestimmt werden.

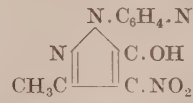
Nickel und Magnesium. Die Nickel, Magnesium, 5 *g* Ammonacetat und 5 *ccm* Eisessig enthaltende wäßrige Lösung (80 *ccm*) erhitzt man zum Sieden, versetzt mit 10 *ccm* der Oxychinolinlösung und kocht weitere 5 Minuten. Das Nickeloxychinolat wird abfiltriert; zu dem kochenden Filtrat setzt man 30 *ccm* 20%ige Natronlauge, kocht etwa 5 Minuten und filtriert das Magnesiumoxychinolat ab.

Molybdän und Zink. 80 *ccm* einer wäßrigen Lösung der beiden Metalle, die außerdem 5 *g* Ammonacetat enthält, werden nach Zusatz von 40 *ccm* 2 n-Natronlauge zum Kochen erhitzt, das Zinkoxychinolat wird mit 10 *ccm* einer 5%igen Lösung von Oxychinolin in 2 n-Essigsäure ausgefällt. Zu dem Filtrat gibt man 8,5 *ccm* Eisessig, um das Molybdän auszufällen.

Magnesium und Zink. Das Zink wird in einer 5 *g* Ammonacetat und 2,5 *ccm* Eisessig enthaltenden heißen Lösung mit 10 *ccm* 5%iger Oxychinolinlösung gefällt und das Magnesium nach Zusatz von 30 *ccm* 17,8% (Gewicht Volumen) NaOH-Lösung. W. Fischbach.

[1]) R. Berg, [N. F.] Journ. f. prakt. Chem. **115**, 178 (1927). — [2]) W. Geilmann und F. Weibke, Ztschrft. f. anorg. Chem. **199**, 347 (1931). — [3]) H. B. Knowles, Bureau Standards Journ. Research Paper 9, Nr. 453, 1 (1932); vergl. diese Ztschrft. **98**, 362 (1934).

Calcium. Eine colorimetrische Bestimmung von Calcium als Pikrolonat unter 200 γ in 1 *ccm* wird von F. Alten, H. Weiland und E. Knippenberg[1]) angegeben. Die nephelometrischen Methoden von P. Rona und H. Kleinmann[2]) mit Natriumsulforicinat und von F. Feigl und F. Pavelka[3]) mit Ammoniumferrocyanid ergaben bei einer Nachprüfung keine einwandfreien Ergebnisse. R. Dworzak und W. Reich-Rohrwig[4]) benutzten schon die Pikrolonsäure (4-NO_2-1-p-nitrophenyl-3-methyl-pyrazolon) zur gravimetrischen Ca-Bestimmung



Sie ermitteln noch 25 γ in 2 *ccm* Lösung mikrogravimetrisch. Alten und seine Mitarbeiter fanden, daß die mit Bromwasser in sehr verdünnten Pikrolonsäurelösungen entstehende Trübung, die jedoch zur nephelometrischen Bestimmung nicht zu gebrauchen ist, sich in Alkali mit blutroter Farbe löst und die Färbung dem Pikrolonsäuregehalt ungefähr proportional ist; allerdings muß vorher das überschüssige Bromwasser beseitigt werden. Die Färbung ist wenigstens 48 Stunden im Dunkeln beständig. Zweckmäßig verwendet man für die Messungen ein gelbgrünes Filter vom optischen Schwerpunkt bei 530 $m\mu$, da sich hierbei die Verschiebung des Farbtons, der zwischen Rot und Gelbrot schwankt, nicht bemerkbar macht. Arbeitsvorschrift: 5 *ccm* der zu untersuchenden, ganz schwach sauren Lösung werden im 10 *ccm*-Meßkölbchen mit 2 n-Natronlauge neutralisiert (Methylorange) und mit einigen Tropfen 10%iger Sulfosalicylsäurelösung versetzt, um geringe Mengen von etwa vorhandenem FeIII und Al in Lösung zu halten; denn Fe und Al müssen, da sie stören, entfernt, bezw. in Lösung gehalten werden. 1—2 *ccm* der abfiltrierten, zunächst auf 10 *ccm* Volumen gebrachten Lösung werden in einem Zentrifugengläschen (12 *mm* lichte Weite) mit eisgekühlter Pikrolonsäurelösung (der 3fachen Menge einer im Liter 2,64 *g* Pikrolonsäure enthaltenden Lösung — etwa 0,01 n) versetzt und 4 Stunden unter stündlichem Umschütteln in eisgekühltem Wasser stehen gelassen. Dann filtriert man mit einem Mikroporzellanfilterstäbchen B II die Flüssigkeit ab und entfernt anhaftende Pikrolonsäure durch 3maliges Waschen mit Äther. Das Calciumpikrolonat wird in heißem Wasser gelöst, die Lösung in ein 50 *ccm*-Meßkölbchen gebracht und mit 1 *ccm* gesättigtem Bromwasser auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zugabe von 10 *ccm* Alkohol und langsamen Abkühlen gibt man weiter 2 *ccm* 2 n-Natronlauge zu und vergleicht die vor Helligkeit zu schützende Färbung am folgenden Tage mit auf gleiche Weise hergestellten Färbungen von Lösungen bestimmten Calciumgehaltes. Man kann so 20—150 γ Ca in 1 *ccm* quantitativ colorimetrisch bestimmen.

[1]) Biochem. Ztschrft. **265**, 85 (1933). — [2]) Biochem. Ztschrft. **137**, 157 (1923); vergl. diese Ztschrft. **74**, 156 (1928). — [3]) Mikrochemie **2**, 85 (1924); Biochem. Ztschrft. **158**, 203 (1925); **162**, 359 (1925); vergl. diese Ztschrft. **74**, 156 (1928); **80**, 126 (1930). — [4]) Diese Ztschrft. **86**, 98 (1931).

Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium im Verhältnis Ca:Mg: $K:Na:NH_4 = 1:2:5:2:5$ stören nicht.

W. Jander und Erna Hoffmann[1]) befassen sich mit der quantitativen Bestimmung von CaO, $3\,CaO.SiO_2$, $2\,CaO.SiO_2$, $3\,CaO.2\,SiO_2$, $CaO.SiO_2$ und SiO_2 nebeneinander.

Bestimmung des freien Calciumoxyds neben Calciumsilicat. W. E. Emley[2]) behandelt das zu untersuchende Pulver mit wasserfreiem Glycerin und Alkohol und titriert bei Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator mit alkoholischer Weinsäurelösung, bis bei weiterem Erhitzen keine Rotfärbung mehr entsteht. J. Konarzewski und W. Lukaszewicz[3]) nehmen statt Glycerin Phenol. Bei N. A. Tananaeff und L. M. Kulberg[4]) wird CaO durch alkoholische $HgCl_2$-Lösung in $CaCl_2$ übergeführt. Das entstehende Quecksilberoxyd wird durch alkoholische KJ-Lösung herausgelöst und das gebildete Kaliumhydroxyd nach der Filtration titriert. Die Bestimmung dauert bei W. E. Emley etwa 8 Stunden, da das in der Glycerin-Alkohol-Mischung schwer lösliche und leicht auskrystallisierende Calciumglycerat nur langsam wieder in Lösung geht, wenn das in Lösung befindliche durch die Weinsäure in Calciumtartrat umgewandelt wird. Nach Jander und Erna Hoffmann kommt man schneller zum Ziel, wenn das Glycerat sich nicht ausscheidet [vergl. K. Schindler[5])], was durch folgende Arbeitsweise erreicht wird. Die mit einigen Tropfen wasserfreien Glycerins verriebene und mit etwa 10 *ccm* Glycerin in einen Erlenmeyerkolben übergespülte Substanz versetzt man mit 0,3 *ccm* Wasser und taucht den Kolben (mit Bunsenventil) in ein siedendes Wasserbad. Hierin wird etwa $^1/_4$ Stunde erhitzt (dauerndes Umschütteln), dann gibt man 25 *ccm* wasserfreien Methylalkohol zu, erhitzt wieder bis zum Sieden des Alkohols, filtriert das unzersetzte Silicat durch ein Glasfilter ab und wäscht mit Alkohol aus. Das mit 50 *ccm* CO_2-freiem Wasser verdünnte Filtrat wird mit 0,1 n-Salzsäure titriert (Phenolphthalein). Dauer der Bestimmung 30 Minuten. Übereinstimmung nach den Beleganalysen sehr gut.

Bestimmung von $3\,CaO.SiO_2$, $2\,CaO.SiO_2$ und $CaO.SiO_2$ nebeneinander.

1. Arbeiten in wäßriger Lösung.

Reines Wasser greift Wollastonit ($CaO.SiO_2$) nicht an, dagegen die beiden anderen Verbindungen teilweise unter Bildung von kolloidaler Kieselsäure, Calciumhydroxyd und einer Adsorptionsverbindung aus beiden, die selbst wieder mit in Lösung befindlichem Calciumhydroxyd im Gleichgewicht steht. Durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salzsäure gelingt es nach den Untersuchungen von Jander und Erna Hoffmann das Gleichgewicht zugunsten des oberen Pfeiles

$$Ca(OH)_2 \text{ (adsorb.)} \rightleftarrows Ca(OH)_2 \text{ (gelöst)}$$

[1]) Angew. Chem. **46**, 76 (1933). — [2]) Trans. Americ. Ceram. Soc. **17**, 720 (1915); vergl. diese Ztschrft. **88**, 159 (1932); H. Rathke, Zement **20**, 651 (1931); vergl. diese Ztschrft. **88**, 160 (1932). — [3]) Zement **21**, 533 (1932). — [4]) Diese Ztschrft. **88**, 179 (1932). — [5]) Zement **20**, 389 (1931); vergl. diese Ztschrft. **88**, 159 (1932).

zu verschieben. Tri- und Disilicat werden allmählich quantitativ zersetzt, während der Wollastonit, vorausgesetzt, daß die Reaktion stets schwach alkalisch bleibt, vollkommen unangreifbar ist. Zur vollständigen Zersetzung braucht man meistens 2—3 Stunden (Temperatur etwa 80°, Volumen 200 *ccm*). Verstärkt sich am Schluß der Reaktion die schwache Rotfärbung des Phenolphthaleins nicht mehr, so titriert man auf volle Neutralität. Aus einer beigefügten Tabelle ist ersichtlich, daß man den Kalkgehalt des Tri- und Disilicats selbst neben Wollastonit einwandfrei bestimmen kann (Fehler fast stets unter 0,2 *mg*). Liegt das Trisilicat allein vor, so ist der Fehler infolge der mehligen Beschaffenheit des Silicats etwas größer. Es backt leicht zusammen und wird nur sehr langsam angegriffen. Unter Innehaltung der angegebenen Zersetzungsmethode wird die Kieselsäure des Tri- und Disilicats in so feiner Verteilung abgeschieden, daß man sie durch Filtration von der unzersetzten Verbindung $CaO \cdot SiO_2$ trennen und gravimetrisch bestimmen kann. Den Wollastonit zersetzt man mit 2%iger Salzsäure und ermittelt CaO und SiO_2.

Mit den berechneten %-Gehalten an CaO und SiO_2 stimmen die gefundenen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Der %-Gehalt an $3\,CaO \cdot SiO_2$ und $2\,CaO \cdot SiO_2$ errechnet sich aus dem gefundenen Kalk, der in Form von Tri- und Disilicat gebunden ist und dem entsprechenden SiO_2-Wert nach den Gleichungen:

$$\%\ 2\,CaO.SiO_2 = \frac{\%\ SiO_2 - 0{,}2631\,.\,(\%\ CaO + \%\ SiO_2)}{0{,}0857}$$

$$\%\ 3\,CaO.SiO_2 = (\%\ CaO + \%\ SiO_2) - \%\ 2\,CaO.SiO_2$$

Die Fehlergrenze liegt bei etwa 3%.

2. Die Titration mit o-Nitrophenol.

Bei Gegenwart von $3\,CaO \cdot 2\,SiO_2$ bestimmen die Verfasser das als Tri- und Disilicat gebundene Calcium mit einer alkoholischen Lösung von o-Nitrophenol und Titration mit alkoholischer Salzsäure nach folgender Vorschrift: Verwendet wird eine 0,5%ige Lösung von o-Nitrophenol in entwässertem Methylalkohol, da sehr konzentrierte Lösungen sowohl $CaO \cdot SiO_2$ als auch $3\,CaO \cdot 2\,SiO_2$ angreifen. Die Probe wird mit 25 *ccm* Nitrophenollösung in einem mit Bunsenventil versehenen Erlenmeyerkolben einige Zeit unter Umschütteln bis an den Siedepunkt des Alkohols erhitzt, wobei die Farbe von Gelb in Tieforange umschlägt, wenn freier Kalk, Tri- und Disilicat vorhanden sind. Mit gestellter wasserfreier methylalkoholischer Salzsäure wird dann auf Gelb titriert, wieder erhitzt und mit dem Titrieren so lange fortgefahren, bis die Farbe sich nicht mehr verändert.

Den HCl-Titer bestimmt man mit reinstem Branntkalk in gleicher Weise. Der Titer bleibt monatelang ziemlich konstant, wenn man die Bürette mit der Vorratsflasche verbindet und bei Nichtgebrauch verschließt.

Die Methode liefert auch in Gemischen mit anderen Silicaten gute Resultate.

Die Verbindung $3\,CaO \cdot 2\,SiO_2$.

Sie wird durch heißes Wasser ein wenig angegriffen. Bei der Zersetzung mit 0,1 n-Salzsäure (Vorschrift s. o.) ist das Mol-Verhältnis der in Lösung gegangenen Mengen CaO und SiO_2 genau 3:2. Der aus der in Lösung gegangenen Menge CaO nach der Formel $3\,CaO \cdot 2\,SiO_2$ berechnete theoretische SiO_2-Gehalt stimmt, wie eine Tabelle zeigt, mit dem gefundenen SiO_2-Gehalt innerhalb der Fehlergrenze (−0,2 bis + 0,3 *mg*) überein.

Die Bestimmung aller Calciumsilicate neben freiem Kalk und freier Kieselsäure.

Auf Grund ihrer Versuche geben die Verfasser zum Schluß noch den Analysengang für den vorliegenden Fall an. Infolge der in der Analyse vorkommenden indirekten Bestimmungen ist der Fehler bei den Silicaten etwa 3%, während er für SiO_2 und CaO wesentlich geringer ist (Analyse und Berechnung im Original).

B. L. Clarke und L. A. Wooten[1]) geben zur Bestimmung von Calcium in Blei-Calciumlegierungen mit geringem Calciumgehalt (0,02−0,06%) folgende Arbeitsvorschrift an: 20 *g* der Probe werden mit 100 *ccm* Salpetersäure (1:3) aufgeschlossen. Das Blei wird mit 20 *ccm* Schwefelsäure (1:1) ausgefällt, das Bleisulfat abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen (Gesamtvolumen zwischen 150 und 175 *ccm*). Die mit 15 *ccm* Ammoniak im Überschuß versetzte Lösung wird 5 Minuten gekocht, der Niederschlag durch ein Whatmanfilter Nr. 42 abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Dem Filtrat werden zugesetzt 10 *ccm* konz. Ammoniak, 30 *ccm* 95%iger Alkohol (gut umrühren) und 2 *g* Ammonoxalat. Man kocht 3 Minuten, läßt 5 Minuten in Eis stehen (Temperatur 45−55°) und filtriert das Calciumoxalat in einen Glasfiltertiegel (1 G 4). Der mit kaltem 1%igen Ammoniak ausgewaschene Niederschlag wird in heißer 10%iger Schwefelsäure (6 × 15 *ccm*) gelöst. Nach jedem Zusatz von Säure füllt man den Tiegel mit heißem Wasser auf. In der auf etwa 300 *ccm* verdünnten Lösung titriert man nach Zusatz von 20 *ccm* Schwefelsäure (1:1) die Oxalsäure mit 0,05 n-Permanganatlösung und berechnet daraus das Calcium.

Zur Bestimmung der Genauigkeit der Methode wurden zu einer salpetersauren Lösung von 20 *g* Handelsblei (Verunreinigungen im Mittel 0,07% Cu, 0,002% Sn, 0,001% Bi, 0,001% Sb, 0,002% As, 0,002% Fe) bestimmte Mengen einer gestellten $CaCl_2$-Lösung (aus Kahlbaums reinstem Calciumnitrat, Gesamtverunreinigung weniger als 0,03%) zugesetzt. Es zeigte sich, daß die Resultate zu niedrig sind und daß der Fehler bei Verringerung des Ca-Gehaltes größer wird. Das Filtrat des CaC_2O_4-Niederschlages enthält abschätzbare Ca-Mengen, während $PbSO_4$ und NH_4OH-Niederschlag frei davon sind.

Eine 0,0397%ige Ca enthaltende Lösung ergab einen Ca-Gehalt von 0,0381% Ca; im Filtrat wurden auf mikrochemischem Wege 0,34 *mg* Ca — entsprechend 0,0017% Ca bei einer Einwage von 20 *g* — festgestellt.

W. Fischbach.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 313 (1933).

Magnesium. Mit einer Farbreaktion auf Magnesium befaßt sich L. La Rosa[1]). Lösungen von Magnesiumsalzen geben mit 0,5%iger wäßriger Lösung von p-Phenylendiamin nach Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Kalilauge einen nach leichtem Schütteln auftretenden Niederschlag, dessen Farbe je nach der Mg-Menge zwischen Rosaviolett und Violettpurpur schwankt. Der Niederschlag ist in Säuren löslich und tritt durch Zusatz von Kalilauge wieder auf. Durch diese Reaktion kann Magnesium noch in 0,01%iger Lösung erkannt werden. Alkalisalze stören nicht. Barium und Strontium geben pulverige Niederschläge, neben denen sich aber die durch Magnesium bedingte Farbreaktion erkennen läßt. Bei Gegenwart von Calcium kann nach dem Lösen des Niederschlags in Weinsäure durch Zusatz von Kalilauge zur siedenden Lösung der charakteristische Mg-Niederschlag erhalten werden. Man kann auch durch gleichzeitige Anwendung von p-Phenylendiamin und 10%iger Weinsäurelösung der Störung vorbeugen. Die mit Zink- und Aluminiumsalzen erhaltenen Niederschläge sind im Überschuß von Kalilauge löslich.

Das von C. Franklin Miller[2]) für Magnesium angegebene Reagens ist ein Kupplungsfarbstoff aus Tetrazobenzidin und Resorcin, der in alkalischer Lösung mit Mg-Salzen einen tiefblauen Lackfarbstoff bildet. Der Verfasser gibt zunächst die Darstellung des Farbstoffes an. Dieser wird in möglichst wenig Natronlauge gelöst und in einer 0,05%igen Konzentration angewendet. Fügt man einer schwach salzsauren Mg-Lösung 10 Tropfen der Farbstofflösung zu und macht mit 10%iger Natronlauge alkalisch, so entsteht ein tiefblauer Niederschlag. Aus stark gefärbten Lösungen muß Magnesium zunächst ausgefällt und wieder in Lösung gebracht werden. Die Färbung wird durch Cu, Fe, Co und große Ammonsalzmengen beeinträchtigt. Der Farbstoff läßt sich auch zum Nachweis von Ca (rötlicher Niederschlag) und Cd (hellblauer Niederschlag) verwenden. Außer Benzidin können auch Nitranilin, Anisidin, Dianisidin, Toluidin u. a. mit Resorcin zu ähnlich brauchbaren Farbstoffen gekuppelt werden.

Bei der von Samuel G Lasky[3]) angegebenen Schnellbestimmung von Magnesia (z. B. in Dolomit) wird nach der $(NH_4)_2S$- und Oxalatfällung das Filtrat zur Trockne gedampft und der Rückstand als MgO gewogen. Fehler 1% und darunter bei 15% und mehr MgO, 0,5% bei 5% MgO.

Über die Analyse von Magnesiumcarbonaten und -hydrocarbonaten berichtet Frau L. Walter-Levy[4]). Das Ausgangsmaterial wird 2 Stunden bei 750—800° im Quarzrohr im elektrischen Ofen geglüht. Hierbei werden CO_2 und H_2O wie bei Verbrennungen bestimmt, der Magnesiagehalt durch Wägen des Glührückstandes. Eine Tabelle zeigt die Ergebnisse, die bei $MgCO_3 . 3\,H_2O$ (erhalten durch Verdunsten einer $Mg(HCO_3)_2$-Lösung bei 30° und Trocknen bei der gleichen

[1]) Annali Chim. Appl. **22**, 725 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**. I, 3336 (1933). — [2]) Chemist-Analyst **21**, Nr. 5, 6 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3749 (1932). — [3]) Engin. Mining Journ. **124**, 814 (1927); durch Chem. Zentrbl. **99**, I, 946 (1928). — [4]) Bull. soc. chim. de France [4] **53**, 113 (1933).

Temperatur) erzielt wurden. Infolge einer geringen Entwässerung der zu den Versuchen benutzten Probe stimmen die nach der Formel $MgCO_3 . 3\ H_2O$ berechneten Werte nicht genau mit den bei den Versuchen erhaltenen mittleren relativen Werten überein. Die MgO-Bestimmung ist auf etwa $1^0/_{00}$ genau, die Werte für Kohlensäure und Wasser sind ebenso wie die Verhältnisse $CO_2 : MgO$ und $H_2O : MgO$ auf etwa $3^0/_{00}$ genau. Der Durchschnittswert von sieben Proben ist bei der Bestimmung des Magnesiums als Oxyd der gleiche wie bei der Bestimmung als Pyrophosphat. Auch zur Untersuchung von Giobertiten und künstlichen Hydromagnesiten werden nach dem Verfahren gute Ergebnisse erhalten.

W. Fischbach.

Über neue Wege zur Scheidung der Erdalkali- und Alkali-Ionen berichtet J. Kunz[1]). Die Trennung der Erdalkali-Ionen geschieht unter weitgehender Vermeidung eines Überschusses an Fällungsmittel in der gewöhnlichen Weise, nur verwendet der Verfasser n- und 0,5 n-Lösungen zur Fällung. Zur Abscheidung des Kaliums dienen

1. eine gesättigte Magnesiumbitartratlösung, so daß ebenso wie bei der folgenden Trennung im Filtrat das Natrium direkt als NaCl durch seine Krystallform charakterisiert werden kann, nachdem das Magnesium-Ion als MgO abgeschieden ist.

2. eine Lösung von Magnesiumkobaltinitrit. Das erforderliche Magnesiumnitrit wird durch Einleiten von Nitritdämpfen in eine gekühlte Aufschlämmung von Magnesia alba und Abfiltrieren hergestellt. Der Niederschlag von Kaliumkobaltinitrit zerfällt bei 200° in Kobalt III-oxyd und Kaliumnitrit; letzteres kann durch Eindampfen mit Salpetersäure in Kaliumnitrat übergeführt werden. Das lösliche Natriumkobaltinitrit läßt sich nach dem Eindampfen durch Glühen zerstören unter Bildung von Co_2O_3 oder Co_3O_4 und NaCl. Das Natriumchlorid kann in Wasser gelöst und rein dargestellt werden.

W. Fischbach.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Vorschläge zur Darstellung der Ergebnisse der Mineralwasseranalysen hat G. Nussberger[2]) gemacht. Er tritt dafür ein, die Werte in Milligrammen statt in Grammen und nicht bezogen auf 1 Kilogramm, sondern auf ein Liter anzugeben). Weiter empfiehlt er die Darstellung 1. in Milligramm je Liter, 2. als Millimol, 3. als Milligrammäquivalent (Millival) und 4. als Milligrammäquivalent in Prozenten der Ionensumme.

Am Beispiel der Ulrichsquelle von Val Sinestra erläutert der Verfasser die Darstellungsweise.

[1]) Helv. Chimica Acta **16**, 3 (1933). — [2]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **25**, 326 (1934).

Die Ulrichsquelle von Val Sinestra.

I. Mineralbestandteile und Gase.

A. Mineralbestandteile		I. S. M.[1] *mg/l*	0,001 n[2]	0,001 n[3] %
Ammonium . . .	NH_4^+	4,0	0,2	0,3
Lithium	Li^+	3,9	0,57	0,7
Natrium	Na^+	921,3	39,83	52,4
Kalium	K^+	64,0	1,64	2,1
Calcium	Ca^{++}	526,0	26,3	34,5
Strontium . . .	Sr^{++}	Spur, sp.	—	—
Barium	Ba^{++}	Spur, sp.	—	—
Magnesium . . .	Mg^{++}	86,9	7,14	9,3
Mangan	Mn^{++}	0,4	0,02	—
Eisen	Fe^{++}	9,8	0,35	0,5
Aluminium . . .	Al^{+++}	0,2	0,02	—
Summe der Kationen . .		1616,5	76,07	
Chlorid	Cl^-	717,8	20,13	26,6
Bromid	Br^-	3,8	0,045	—
Jodid	J^-	0,3	0,002	—
Sulfat	SO_4^{--}	304,8	6,34	8,3
Hydrophosphat .	HPO_4^{--}	0,1	0,003	—
Hydroarsenat . .	$HAsO_4^{--}$	5,16	0,073	0,1
Hydrocarbonat .	HCO_3^-	2968,8	49,48	64,9
Summe der Anionen . .		4000,86	76,07	
Borsäure	HBO_2	100,2	—	—
Kieselsäure . . .	H_2SiO_3	13,4	—	—
Total . .		5731,0	152,14	—

[1]) I. S. M. bedeutet International Standard Measurements, d. h. die Darstellungsform, die von der International Society of Medical Hydrology nach langen Beratungen vereinbart ist. In der von der genannten Gesellschaft herausgegebenen Anleitung zur Darstellung von Mineralwasseranalysen („International Register of Spas and Medicinal Waters compiled by the Standard Measurements Committee of the International Society of Medical Hydrology", zu beziehen durch das Büro der Gesellschaft London W. C. 2., 109 Kingsway) ist es den einzelnen Ländern freigestellt, ob sie die Darstellung in Milligramm in Kilogramm oder in Milligramm in 1 Liter wählen wollen. Man ist zu diesem Beschluß deshalb gekommen, weil die Unterschiede beider Darstellungsformen vom ärztlichen Standpunkt aus bedeutungslos sind und weil so die Einrichtung einer zweiten Spalte, in der neben den internationalen Einheiten die im betreffenden Lande üblichen Einheiten angegeben werden, vermieden werden kann. Die Vorschläge von Nussberger decken sich also bezüglich der ersten und zweiten Spalte mit den internationalen Beschlüssen. Die in

B. Gase.

Gelöste Gase: Kohlendioxyd 2174,3 *mg/l* = 1099,3 *ccm/l*.
Freie Gase: Kohlendioxyd.

Analyse von G. Nussberger, Chur. 1899. Die vorstehende Analyse ist aus den Originalzahlen umgerechnet.

II. Physikalische Eigenschaften.

Temperatur	8,3° C
Spezifisches Gewicht	1,00483
Millimolsumme der Ionen	152,2
„ aller Bestandteile	184,1
Radioaktivität	0,6 M. E.
Elektrische Leitfähigkeit	0,0044079 rec. Ohm
Gefrierpunktserniedrigung	0,330°
Osmotischer Druck bei 0°	3,99 Atmosphären

Aussehen: klar, sprudelnd, sich beim Stehen trübend, zuweilen schwach nach Schwefelwasserstoff riechend.

III. Klassifikation.

Chemische: Zusammensetzung: Natrium, Calcium, Magnesium, Hydrocarbonat, Chlorid, Sulfat (Li, Fe, $HAsO_4$, Br, J, HBO_2). Ionenkonzentration: n 1000 Total = 152,1. Na 39,8; Ca 26,3; Mg 7,1; HCO_3 49,5; Cl 20,1; SO_4 6,3; Li 0,6; Fe 0,35; $HAsO_4$ 0,07; Br 0,045; J 0,002; HBO_2 100,2 *mg l*. Reaktion: in frischem Zustande neutral, nach Entweichen von Kohlendioxyd alkalisch. Gase: Kohlendioxyd.

Physikalische: kalt (8,3° C..), hypotonisch (Millimolsumme 184).

R. Strohecker.

Über das Färben von holländischem Käse berichtet P. Balavoine[4]). Man muß unterscheiden zwischen dem Färben der äußeren Teile des Edamer Käses, wozu nach der Erfahrung des Verfassers gewöhnlich Bordeauxrot, mitunter auch Fuchsin verwendet wird, und zwischen dem Färben der eigentlichen Käsemasse, wobei meistens Farbstoffe vom Typ des Dimethylanilinazobenzols Verwendung finden. Zum Nachweis des Farbstoffes in der Käsemasse verfährt der Verfasser in folgender Weise: Man zieht zunächst mit siedendem Alkohol aus, kühlt ab, filtriert, dampft ab und nimmt dann mit Petroläther auf. Der Petroläther löst das Fett auf, der Rückstand wird mit heißem Methylalkohol behandelt. Nach dem Abkühlen auf Eis wird filtriert und hierauf der Methylalkokol vertrieben; bei unreinem Rückstand wiederholt man die Behandlung noch 1—2mal. Der Farbstoff ist dann soweit gereinigt, daß man ihn mit Hilfe der üblichen Reaktionen identifizieren kann. R. Strohecker.

Eine Zusammenstellung der Reaktionen der in der Schweiz zum Färben von Lebensmitteln zugelassenen natürlichen organischen Farb-

---

vieler Hinsicht sehr zweckmäßige Angabe von Milliäquivalentprozenten findet sich auch im neuen österreichischen Baderbuch und wird vermutlich immer mehr zur Einführung gelangen. Die Redaktion. — [2]) Entspricht Millival, bezogen auf 1 *kg*. — [3]) Entsprechend Millival in % der Ionensumme. — [4]) Mitt. Lebensmitteluners. u. Hyg. **26**. 41 (1935).

stoffe geben P. Ruggli, A. Stoll und O. Walker[1]). Die Verfasser behandeln folgende Farbstoffe: Carotinoide, Flavonfarbstoffe, Anthocyane, Alkanna, Sandelholz, Orseille, Cochenille (Carminsäure), Chlorophyll und Caramel. Besprochen werden Konstitution, chemische und physikalische Eigenschaften. Charakteristisch für Carotinoide ist die Antimontrichloridreaktion, d. h. das Auftreten einer blau bis blaugrünen Farbe nach Zusatz einer wasserfreien Lösung von Antimontrichlorid in Chloroform. Auch die Halochromie-Erscheinungen sind charakteristisch. Sie treten auf, wenn man kleine Mengen in konzentrierte Mineralsäuren oder Trichloressigsäure einträgt. Größte Bedeutung für die Erkennung der Carotinoide besitzt das spektroskopische Verhalten. In geeigneten Schwefelkohlenstofflösungen zeigen die Carotinoide drei Banden. Flavone werden von Alkali mit gelber bis orangegelber Farbe aufgenommen. Mineralsäuren, oft auch Kohlensäure, fällen die Farbstoffe aus. Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Krystalle beim Betupfen braun bis rötlich, mitunter erscheint eine grüne Fluoreszenz. Sehr charakteristisch sind die Halochromie-Erscheinungen nach Zusatz konzentrierter Mineralsäuren zur essigsauren Lösung. Auch alkoholische Ferrichloridlösungen geben auffallende Färbungen. Anthocyane sind in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Äther. Zu ihrer Abtrennung verwendet man Oxoniumsalze. Alle Anthocyane reduzieren Fehlingsche Lösung. Für die Anthocyane, Cyanidin und Delphinidin sind die blauvioletten Eisenchloridreaktionen charakteristisch. Kurzes Kochen mit 20%iger Salzsäure spaltet den Zuckerrest ab und fällt freies Anthocyanidin. — Die alkoholische Lösung von Alkanna schlägt nach Zusatz von einem Tropfen Lauge von Rot nach Blau um. Salzsäure liefert einen roten Niederschlag. Man kann zur Isolierung den Farbstoff auf Seide anreichern und dann durch Lauge abziehen. - Sandelholz (Holz von Pterocarpus santalinus und indicus). Der Farbstoff ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht mit roter Farbe löslich. Alkalisch ist die Lösung violettrot. Erdalkali- und Schwermetalle liefern rotbraune bis blutrote Lacke. Der Farbstoff läßt sich auf Wolle und Seide färben. — Orseille ist der Farbstoff verschiedener Flechten, aus denen man durch Gärung unter Zusatz von Harn und Ätzkalk die Orseillepaste, eine schwarz-violette wäßrige Lösung, erhält. Die konzentrierte Orseillelösung gibt mit Salzsäure einen dunkelroten Niederschlag von Orcein. Eingetrocknete Orseillepaste gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine violette Lösung. — Carminsäure ist zu etwa 10% in den getrockneten Weibchen der Schildlaus Coccus cacti enthalten. Carminsäure hat die Formel $C_{22}H_{20}O_{13}$; sie ist in Wasser mit roter Farbe löslich, die auf Zusatz von Ammoniak und Natronlauge in Violett übergeht. Cochenille liefert mit konzentrierter Schwefelsäure eine Orangefärbung. Das Carmin des Handels ist der mit Alaun gefällte Aluminiumlack der Carminsäure. Aluminiumlack der Carminsäure dient als Schminke, in Lösung als Farbstoff für Fruchtkonfituren. — Chlorophyll besteht aus vier Komponenten: Chlorophyll a und b, Carotin und Xanthophyll.

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **26**, 1 (1935).

Ätherlösungen zeigen ein charakteristisches Absorptionsspektrum. Zur quantitativen Bestimmung extrahiert man mit Alkohol und Aceton, aus den Lösungen führt man das Chlorophyll in Ätherlösung über. Diese Lösungen colorimetriert man gegen Standardchlorophyll-Lösungen oder man analysiert sie spektrophotometrisch. — Caramel reduziert Fehlingsche Lösung. Sonstige charakteristische Reaktionen sind nicht bekannt. Während früher Caramel aus Rohrzucker gewonnen wurde, wird heute vielfach Stärkezucker als Ausgangsprodukt verwendet.

R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

L. Fresenius. H. Brückner.

Literatur. M. Sartori, Die Chemie der Kampfstoffe. 259 Seiten. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. Braunschweig 1935. Preis geb. RM. 18.—.

Dies von H. Klumb aus dem Italienischen übersetzte Buch befaßt sich vor allem, wie aus dem Titel ersichtlich ist, mit den chemischen Fragen auf dem Gebiet der Kampfstoffe. Für alle in Betracht kommenden Verbindungen werden die Darstellungsweise, sowie die physikalischen und chemischen Eigenschaften besprochen, vorausgeschickt ist jeweils eine kurze historische Notiz. Ferner sind auch Angaben über die für die einzelnen Stoffe wichtigen Analysenmethoden beigefügt. Da die italienische Ausgabe bereits aus dem Jahre 1933 stammt, hat der Übersetzer in Zusammenarbeit mit dem Verfasser die in der Zwischenzeit notwendig gewordenen Ergänzungen und Verbesserungen vorgenommen.

C. Ravenna, Chimica Pedologica. Il Terreno Agrario ed i Fertilizzanti. 334 Seiten. Verlag von Nicola Zanichelli, Bologna 1935. Preis geh. Lire 50.—.

Im vorliegenden Buche sind die bei der Beurteilung von Böden in Betracht kommenden Gesichtspunkte lehrbuchmäßig zusammengestellt. Im ersten Hauptteil wird der Aufbau der Böden besprochen. Ausgehend von den Kräften, die für das Entstehen einer bestimmten Bodenart maßgebend sind, werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der einzelnen Böden, die Lösungsvorgänge und die Bodenreaktion besprochen. Abschließend wird gezeigt, welche Stoffe als für das pflanzliche Leben unentbehrlich anzusehen sind und ein Überblick über die chemischen und biologischen Methoden der Bodenuntersuchungen gegebenen.

In der zweiten Hälfte des Buches werden die verschiedenen Düngemittel, getrennt nach den jeweiligen Hauptbestandteilen, besprochen; ferner wird ein Überblick über die wichtigsten Herstellungsverfahren gegeben. Das letzte Kapitel behandelt die Mischdünger.

L. Ivanovzky, Ozokerit und verwandte Stoffe. Band II, 1. Teil: Die Mineralwachse. 2. Teil: Synthetische Wachse, natürliche und Kohlenwasserstoff-Wachse. 360, bezw. 124 Seiten.

A. Hartlebens Verlag, Wien und Leipzig. Preis Band II, 1. Teil RM. 13.—, 2. Teil RM. 5.—.

Dem an dieser Stelle[1]) angezeigten ersten Band über den Ozokerit sind zwei weitere Teile gefolgt, in deren erstem Vorkommen, Gewinnung, Raffination und Untersuchung der Mineralwachse unter besonderer Berücksichtigung des Ozokerits behandelt werden, während der zweite Teil die Wachssynthese bespricht und zahlreiche wertvolle Tabellen über die Eigenschaften der besprochenen Stoffe bringt. Der Verfasser stützt sich weitgehend auf eigene praktische Erfahrungen und bringt eine Menge für den Analytiker wichtiger Einzelangaben.

L. Ubbelohde, Zur Viscosimetrie. Mit einem Anhang: Internationale Tabelle. 42 Seiten. Verlag Mineralölforschung, Berlin 1935. Preis geb. RM. 9.50.

Die Viscosimetrie ist durch die Einführung absoluter Maßstäbe und durch die Konstruktion neuerer und verbesserter Apparate in den letzten Jahrzehnten auf ganz neue, exaktere Grundlagen gestellt worden. Ubbelohde, der an diesen Arbeiten wesentlich beteiligt war, gibt in der oben genannten Schrift eine kurze Übersicht über die Bedeutung dieser neueren Arbeiten für die Erkenntnis der Schmiervorgänge und geht dann im wesentlichen auf den Zusammenhang zwischen Temperatur und Viscosität ein. Schließlich wird das Viscosimeter mit hängendem Niveau beschrieben und eine Tabelle gegeben, die es gestattet, konventionelle Einheiten aus den neuen absoluten Werten abzuleiten. L. Fresenius.

Feste Brennstoffe. Bei einer Nachprüfung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes von Kohlen hat M. G. Schifrin[2]) festgestellt, daß am einfachsten die Verbrennung der Kohle mit einem Mangansuperoxyd-Sodagemisch durchführbar ist, die beim Erhitzen auf 875° binnen 1—2 Stunden vollständig verläuft. Die Schmelze wird nach Beendigung des Aufschlusses mit Wasser ausgelaugt; in dem Filtrat wird nachfolgend das gebildete Sulfat als Bariumsulfat ausgefällt und bestimmt.

Für die Schnellbestimmung des Gesamtschwefelgehaltes von Kohlen oder Koksen nach der Eschkamethode hat A. S. Jurowski[3]) folgende Abänderung vorgeschlagen. Nach Durchführung des Aufschlusses in der üblichen Weise und Filtration der mit Salzsäure angesäuerten Lösung füllt man diese in ein Reagensrohr ein, das im Unterteil aus einem Meßröhrchen von 2,7 *mm* Durchmesser besteht. Nach Ausfällen des Sulfatschwefels mit Bariumchlorid, Erwärmen der Lösung und Zentrifugieren derselben wird die Menge des gebildeten Bariumsulfats in dem Meßrohr mittels einer Skala abgelesen.

Für die getrennte Bestimmung des Sulfat- sowie des

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **101**, 443 (1935). — [2]) Ber. allruss. wärmetechn. Inst. (russ.) Nr. 2, 41 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3878 (1934). — [3]) Koks u. Chem. (russ.) **3**, Nr. 12, 75 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1157 (1935).

Pyritschwefels in Kohlen hat S. G. Aronow[1]) folgende Methode angegeben. 3—5 *g* Kohle werden 30 Minuten lang mit 300 *ccm* 3%iger Salzsäure zum Sieden erhitzt, die Lösung wird abfiltriert, der Rückstand ausgewaschen, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Trockenrückstand mit Ammoniak versetzt, nochmals verdampft und bei 120—130° getrocknet. Der Rückstand wird in 3%igem Ammoniak aufgenommen, die Lösung filtriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und das vorhandene Sulfat als Bariumsulfat gefällt und gewogen. Der Pyritschwefel wird nachfolgend durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure bestimmt.

Für die Bestimmung des Sulfat- und Pyritschwefelgehaltes in Kohlen haben ferner M. E. London, A. P. Shadanowskaja, K. M. Gontscharenko und E. B. Berger[2]) die Anwendung folgender Schnellmethoden empfohlen.

Für die Bestimmung des Sulfatschwefels wird 1 *g* Kohle mit 100 *ccm* 10%iger Salzsäure zum Sieden erhitzt, die Lösung filtriert, der Rückstand sorgfältig ausgewaschen, der Eisengehalt des Filtrats nach Ausfällung mit Ammoniak nach Zimmermann-Reinhardt titrimetrisch und der Sulfatschwefel gewichtsanalytisch als Bariumsulfat bestimmt.

Eine zweite Teilprobe von 1 *g* Kohle wird in einem Porzellantiegel verascht; die Asche wird durch Erhitzen mit Salzsäure in Lösung gebracht. Man filtriert vom Ungelösten ab und bestimmt den Eisengehalt der Lösung wiederum titrimetrisch nach Zimmermann-Reinhardt. Durch Abziehen des bei der Sulfatbestimmung erhaltenen Eisens von dem Gesamteisengehalt erhält man das Pyriteisen, das auf Pyrit umgerechnet wird.

Über den Eisengehalt der Aschen von Kohlen und Koks hat F. Špetl[3]) folgendes berichtet: Das in der Kohle enthaltene Eisenoxyd Fe_2O_3, gegebenenfalls auch Fe_3O_4, wird bei der Verkokung der Kohle durch das dabei gebildete Kohlenoxyd und den Wasserstoff z. T. zu metallischem Eisen reduziert. Eisencarbide oder Eisensilicide konnten dagegen in Koks nicht nachgewiesen werden.

Den Wert der Bestimmung der Backfähigkeit von Kohlen hat kürzlich A. van Ahlen[4]) besprochen. Zur Bestimmung eignet sich vor allem die Methode von R. Kattwinkel[5]), mit der gut vergleichbare Ergebnisse erhalten werden. Es zeigte sich ferner, daß zwischen der Backfähigkeit und der stofflichen Zusammensetzung einer Kohle grundsätzliche Zusammenhänge bestehen (die Backfähigkeit nimmt mit steigendem Verhältnis Glanzkohle:Faserkohle zu) und somit die Backfähigkeitsbestimmung zur Prüfung der Verkokungsfähigkeit einer Kohle herangezogen werden kann.

[1]) Koks u. Chem. (russ.) **3**, 67 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 4049 (1934). — [2]) Koks u. Chem. (russ.) **3**, Nr. 8, 45 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1157 (1935). — [3]) Chem. Listy Vědu Prumysl **28**, 118, 135, 151, 173, 185 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2754 (1935). — [4]) Glückauf **70**, 1178 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1805 (1935). — [5]) Brennstoffchemie **13**, 103 (1932).

Die Bedeutung der Kohlenpetrographie für die Gastechnik haben H. Brückner und W. Ludewig[1]) kürzlich erörtert. Die petrographische Methode stellt ein wertvolles Hilfsmittel bei der allgemeinen Kohlenuntersuchung dar. In vielen Fällen, in denen die chemische Kohlenanalyse keine weiteren Aufschlüsse mehr zuläßt, können durch die petrographische Kohlenuntersuchung noch wertvolle Anhaltspunkte für die Eignung oder Nichteignung einer Kohle für einen bestimmten Zweck oder für den Grund eines Mißerfolges gewonnen werden. Im einzelnen führt man die petrographische Analyse wie folgt durch:

Die Kohle der Körnung 0,5—1 *mm* wird in eine Harzmischung (3 Teile Dammarharz, 2 Teile Schellack, 1 Teil venetianisches Terpentin) eingeschmolzen, wobei das Verhältnis von Kohle zu Harzmischung 2:5 betragen soll. Zur Herstellung des Probestückes werden zunächst 10 *ccm* zerstoßene Harzmischung in einem kleinen Gießlöffel eingeschmolzen und mit 4 *ccm* der Kohle versetzt: das Ganze wird nach genügender Durchdringung von Kohleteilchen und Harzmasse in eine gut gefettete Holzform mit quadratischem Ausschnitt gegossen, wobei die Kantenlänge des Probestückes 3 *cm* beträgt. Nach dem Erkalten wird das Probestück mit Carborundum 220, hierauf mit 5 Minuten-Schmirgel und zuletzt mit 200 Minuten-Schmirgel auf einer Glasplatte mit Wasser geschliffen. Hierbei ist darauf zu achten, daß beim Übergang von einem auf das andere Schleifmittel keine Schrammen im Anschliff zurückbleiben. Zum Schluß wird der Schliff mittels Tonerde und Wasser[2]), auf einem grünen Billardtuch poliert. Hierzu dient zunächst grobkörnige Tonerde, dann eine mittelkörnige und zuletzt eine feinkörnige Tonerde, für die je ein besonderes Poliertuch vorhanden sein muß. Der Reliefschliff wird während der einzelnen Phasen des Polierens unter dem Mikroskop beobachtet; hiernach wird die Beendigung des Polierprozesses bestimmt. Die Gesamtdauer des Schleifens und Polierens beträgt bei geübten Personen etwa 15 Minuten. Bei der mikroskopischen Untersuchung des Schliffes wurden sehr gute Ergebnisse mit dem Seibertmikroskop „Opakus“[3]) erzielt, das insbesondere den Vorteil besonderer Preiswürdigkeit besitzt. Die Auszählung der petrographischen Kohlenbestandteile erfolgt durch Ausschneiden einer Fläche von 15 × 15 *mm*, wobei der Schliff in einen Spezialkreuztisch eingespannt ist. Mittels einer auf das Hauptstativ aufsetzbaren Kamera lassen sich mit dem Mikroskop ohne weiteres auch Mikrophotographien aufnehmen, wobei infolge der großen Lichtstärke des Beleuchtungsapparates die Belichtung mit dem Momentverschluß vorgenommen werden kann.

Im Reliefschliff sieht die Glanzkohle, der eigentliche Träger des Verkokungsvermögens einer Kohle, mehr oder weniger homogen und glänzend aus. Die Mattkohle zeigt dagegen infolge der Art ihrer Ausgangsmaterialien deutliche Strukturen und Einlagerungen, so daß Glanz- und Mattkohle

[1]) Gas- u. Wasserfach **78**, 109 (1935). — [2]) Lieferfirma: K. Retsch, Metallographischer Laboratoriumsbedarf, Düsseldorf. — [3]) Hersteller: H. und C. Seibert, Optische Werke, Wetzlar.

leicht voneinander unterschieden werden können (Abb. 16). Ebenso lassen sich Faserkohlenanteile durch ihre schwarzgraue Färbung und taubes Gestein deutlich unterscheiden.

Neben der Untersuchung einer Kohle auf den Gehalt an den einzelnen petrographischen Kohlebestandteilen liegt ein wesentliches Anwendungsgebiet der petrographischen Kohlenanalyse darin, daß es mit ihrer Hilfe möglich ist, Kohlenmischungen oder Beimengungen zu einer Kohle zu erkennen, da die Mattkohlenstruktur eines Kohlenflözes stets die gleiche ist, Kohlen verschiedenen Inkohlungsgrades dagegen wesentlich andersartige Reliefbilder für die Mattkohle erhalten lassen.

Abb. 16.

Reliefschliff von Glanz- und Mattkohle.

Den Zündpunktprüfer von H. Jentzsch[1]) hat B. Vajagić[2]) für die Untersuchung verschiedener jugoslavischer Kohlen angewendet. Es wurde die praktische Brauchbarkeit dieses Zündpunktprüfers zur Ermittlung einwandfreier Zündpunkte von festen Brennstoffen bestätigt. Bei den untersuchten Kohlen lagen die unteren Zündpunkte zwischen 250 und 280°, die oberen zwischen 289 und 402°.

Eine Methode zur Bestimmung der Entflammbarkeit von Grubenstaub hat A. L. Godbert[3]) beschrieben. Bei einer Anwendung des Verfahrens auf Kohlenstaub-Gesteinsstaubgemische konnte festgestellt werden, daß der zur Verhinderung der Explosionsfähigkeit erforderliche Gesteinsstaubanteil im Gemisch vom Gehalt der Kohle an flüchtigen

[1]) Ztschrft. Ver. Deutsch. Ing. **68**, 1150 (1924); durch Chem. Zentrbl. **96**, I, 188 (1925). — [2]) Arh. Hemiju Farmaciju **8**, 110 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1959 (1935). — [3]) Mines Dep. Safety Mines Res. Board Paper Nr. 87 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2636 (1934).

Bestandteilen abhängig ist. Einzelheiten über die Durchführung der Methode sind der Originalarbeit zu entnehmen.

Eine neue Apparatur zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koksen haben kürzlich W. J. Müller und E. Jandl[1]) beschrieben. Gegenüber der ersten Ausführungsform der Verfasser[2]) haben sich nunmehr verschiedene Verbesserungen als notwendig erwiesen.

Während die Messung der zugeführten Kohlensäuremengen wie bisher mittels eines Strömungsmessers erfolgt, werden nunmehr auch die abgeführte Gesamtgasmenge und die Kohlenoxyd- + Restgasmenge in den Abgasen mittels eines Strömungsmessers bestimmt. Die im Abgas enthaltene Kohlensäure wird hierbei mittels Natronkalks absorbiert.

Die Berrechnung der Reaktionsfähigkeit erfolgt nach der Gleichung

$$\% \, R = \frac{a + v - u}{a} . 100,$$

darin bedeutet: a die gesamte zugeführte Kohlensäuremenge,
u die gesamte Abgasmenge (CO, CO_2, Restgas),
v das Volumen an CO + Restgas.

Wenn nunmehr a = 100 gesetzt wird, erhält man den prozentualen Wert

$$R = 100 - (u - v).$$

Zum Schluß wird noch darauf hingewiesen, daß bei einer elektrischen Gasmengenmessung und Anwendung eines Mehrfarbenschreibers die Reaktionsfähigkeitskurve auch direkt aufgenommen werden kann, wenn darauf geachtet wird, daß die a-Kurve eine Gerade darstellt, die als 100 anzunehmen ist.

Zu der Arbeit von W. Ludewig[3]) über den Ausgasungsgrad von Koksen hat L. Sümegi[4]) Stellung genommen. Der Verfasser weist darauf hin, daß das in den letzten Stunden während der Verkokung abgespaltene Gas zu mehr als 70% aus Wasserstoff besteht, während die von W. Ludewig angeführten Gasanalysen denen eines schlechten Wassergases sehr ähnlich sind. Dieser Unterschied wird darauf zurückgeführt, daß bei der Ablöschung des Kokses erhebliche Mengen Kohlensäure und Kohlenoxyd adsorbiert werden, die bei der Bestimmung des Ausgasungsgrades daraufhin als „Restgas" mitbestimmt werden. Die Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung des wahren Ausgasungsgrades wird daher bestritten, sie soll vielmehr einen Anhalt über die Adsorptionsfähigkeit eines Kokses geben können. Demgegenüber weist W. Ludewig[5]) darauf hin, daß ungare Kokse die höchste Reaktionsfähigkeit aufweisen und das Gasadsorptionsvermögen mit der Zersetzungsgasmenge ansteigt. Schließlich wird die praktische Verwendbarkeit der Methode durch Anführung eines Leistungsversuchs bestätigt. H. Brückner.

Staubuntersuchung. Eine neue Methode für die Staubkernauszählung in Luft haben G. R. Paranjpe und Y. G. Naik[6])

[1]) Brennstoffchemie **15**, 347 (1934). — [2]) Brennstoffchemie **12**, 187 (1931). — [3]) Gas- u. Wasserfach **76**, 733 (1933); vergl. diese Ztschrft. **102**, 297 (1935). — [4]) Gas- u. Wasserfach **76**, 921 (1933). — [5]) Gas- u. Wasserfach **76**, 921 (1933). — [6]) Journ. Univ. Bombay **3**, 58 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2219 (1935).

beschrieben. Sie beruht darauf, daß der Radius eines Diffraktionsringes um ein paralleles Lichtbündel gemessen wird, der die durch adiabatische Expansion der nahezu mit Wasserdampf gesättigten Luft gebildete Wolke von Wassertröpfchen durchsetzt. Die Menge an kondensiertem Wasserdampf läßt sich aus dem Expansionsverhältnis errechnen. Die Diffraktion ergibt die Größe der Tropfen, so daß deren Zahl unter Zugrundelegung folgender Bedingungen berechnet werden kann: 1. Jeder Kern muß einen Tropfen bilden; 2. die einzelnen Tropfen dürfen nicht miteinander verschmelzen; 3. ohne Kern darf kein Tropfen entstehen. Hierbei ist die erste Bedingung dann erfüllt, wenn die Zahl der Kerne kleiner als 3000/*ccm* ist. Das wird daraus geschlossen, daß nach Absitzen der ersten Wolke bei einer erneuten Expansion keine Nebelbildung mehr eintritt. Bei 6600 Kernen/*ccm* wurden dagegen nach der zweiten Expansion etwa 150 Kerne/*ccm* bestimmt, die wahrscheinlich durch Wiederverdunsten der Wasserhülle bei der ersten Expansion nicht mit niedergeschlagen wurden. Der Koronaring bildet sich bereits in einem Bruchteil einer Sekunde aus und bleibt bis zum Absitzen der Wolke unverändert; damit ist annehmbarerweise auch die zweite Bedingung erfüllt. Die dritte Forderung kann durch Wahl eines Expansionsverhältnisses unter 1,3 eingehalten werden. Ferner wurde noch festgestellt, daß die Größe der Tröpfchen nicht nur vom Expansionsverhältnis und der Temperatur, sondern auch von der Kernzahl abhängig ist. Der Fehler der neuen Methode wurde zu weniger als 10% bestimmt.

Auf die Bedeutung der Oberflächenkennzahl für die Beurteilung feiner Staube hat kürzlich M. Witte[1]) hingewiesen. Vor allem bei Kohle und Zement sind die durch die Siebanalyse nicht mehr auflösbaren Staubanteile von 0–60 μ infolge ihrer durch Oberflächenzunahme gesteigerten Reaktionsfähigkeit von ausschlaggebender Bedeutung für das Verhalten der betreffenden Staubarten. Wichtig ist somit vor allem die „spezifische Oberfläche", d. h. das Verhältnis von Oberflächensumme der Staubteile zu ihrem Gewicht. Die Stauboberflächen können nach dem von Wilhelm Ostwald aufgestellten Grundsatz der Addition verschiedenartiger Farbflächen zu einer Mischfarbe optisch erfaßt werden, indem man zu dem zu prüfenden Staub eine bekannte oder wenigstens konstante Oberfläche eines zweiten, möglichst abweichend gefärbten Staubes hinzufügt und aus der Farbe der erhaltenen Mischung das Oberflächenverhältnis der beiden Staube errechnet. Sehr einfach gestaltet sich dieses Verfahren bei der Prüfung unbunter Farbreihen von Weiß über die verschiedenen Graustufen zum Schwarz, wobei nie rein weiße oder schwarze Staube, sondern stets Mischfarben von Weiß und Schwarz vorliegen. So sind handelsübliche Staube beispielsweise wie folgt zusammengesetzt:

	Weiß	Schwarz
Steinkohlenstaub mit mäßigem Aschegehalt . .	3	97
Kalksteinstaub, handelsüblich	70	30
Barytstaub, handelsüblich	90	10

[1]) Glückauf **70**, 923 (1934).

Beim Vermischen von zwei derartigen feinen Stauben in verschiedenen Gewichtsverhältnissen gilt die allgemeine Mischungsformel:

$$\frac{p_1 \cdot w_1 + k \cdot p_2 \cdot w_2}{p_1 \cdot s_1 + k \cdot p_2 \cdot s_2} = \frac{w_3}{s_3}.$$

Darin bedeuten: p_1 den Gewichtsanteil des einen Staubes, w_1 dessen Weiß- und s_1 dessen Schwarzgehalt, p_1, w_2 und s_2 die entsprechenden Werte für den zweiten Staub und w_3, bezw. s_3 den Weiß- und Schwarzgehalt der Mischung. k stellt einen Koeffizienten dar, der das Verhältnis der Oberfläche des einen Staubes zur Oberfläche des andern Staubes angibt. Zwecks Feststellung dieses Koeffizienten mischt man die Staube im allgemeinen zu gleichen Gewichtsteilen, so daß in der obigen Formel p_1 und p_2 in Wegfall kommen. Der Ausdruck lautet nunmehr:

$$k = \frac{w_1 \cdot s_3 - w_3 \cdot s_1}{w_3 \cdot s_2 - w_2 \cdot s_3}.$$

Für zwei Staube von bestimmter Korngröße stellt k eine Konstante dar. Weitere Einzelheiten über die Versuchsdurchführung sind in der Originalarbeit einzusehen.

Filter aus flüchtigen festen Stoffen zur Staubsammlung haben J. W. Matthews und H. V. A. Briscoe[1]) beschrieben. Als solche eignen sich beispielsweise Benzoesäure, Naphthalin, Anthracen und ähnliche, die vor der Wägung leicht entfernt werden können. Bei Benzoesäure besteht jedoch die Möglichkeit einer Korrosion der Geräte. Für die Filtration vorteilhaft ist die Blättchenform der Krystalle dieser Stoffe. Zur Herstellung der Filter preßt man die Krystalle entweder im Filterrohr zusammen oder man saugt einen Schlamm der Krystalle im Filterrohr trocken. H. Brückner.

[1]) Bull. Instn. Min. Metallurgy Nr. 362; Iron Coal Trades Rev. **129**, 761 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1275 (1935).

Druckfehlerberichtigung.

In Heft 1/2 des Bandes **104** muß es auf Seite 45, Zeile 3 von oben heißen „*5 cg*“ statt „*5 g*“.

Anorganische Komplexverbindungen in der analytischen Chemie IV[1]. Nachweis und Bestimmung des Quecksilbers.

Von

C. Mahr.

[Eingegangen am 4. Dezember 1935.]

Infolge der Schwerlöslichkeit des Quecksilbersulfids liegt häufig die Notwendigkeit vor, das Quecksilber in stark oxydierenden Lösungen zu bestimmen. Die klassische Methode der Sulfidfällung versagt in diesem Fall und muß durch umständlichere Verfahren ersetzt werden[2]). Zudem ist die Sulfidfällung neben den andern Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe nicht ohne weiteres möglich. Eine kürzlich von W. Hiltner und W. Gittel[3]) vorgeschlagene Arbeitsweise gestattet zwar, das Quecksilbersulfid von den übrigen Sulfiden der Schwefelwasserstoffgruppe zu trennen, erfordert aber mehrfaches Filtrieren, Auflösen usw. Andere Verfahren, die das Quecksilber in neutralisierter Lösung bestimmen, wie die Fällung als Quecksilberpyridinchromat $HgPy_2Cr_2O_7$ nach G. Spacu und J. Dick[4]) oder die Fällung mittels Anthranilsäure nach H. Funk und F. Römer[5]) werden durch die Anwesenheit von Chloriden und Ammonsalzen gestört. Recht spezifisch ist die von G. Spacu und G. Suciu[6]) angegebene Bestimmung als Kupfer-Äthylendiamin-Quecksilberjodid, sie gestattet jedoch nicht die Abtrennung vom Cadmium. Es besteht also immer noch das Bedürfnis nach einer raschen und einfachen Quecksilberbestimmung, die in salpetersaurer oder verdünntes Königswasser enthaltender Lösung durchführbar ist und gleichzeitig auch möglichst spezifisch sein soll. Im Ammonium-tetrarhodanato-diaminchromiat, „Reineckes Salz", wurde ein Reagens gefunden, das die sehr spezifische Bestimmung einer kleinen Anzahl von Metallen, wie Cu, Hg, möglicherweise auch Ag, Au und Tl erlaubt. Durch Reduktion zur einwertigen Stufe und Fällung als Cuproreineckat konnte das Kupfer neben fast allen Elementen bestimmt werden[1]). (Cuprisalz gibt keine Fällung mit Reineckesalz.) Da in saurer Lösung außer Quecksilber von den

[1]) III. Mitteilung: Ztschrft. f. anorg. Chem. **225**, 386 (1935). — [2]) J. Volhard, vergl. diese Ztschrft. **18**, 288 (1879). — [3]) Diese Ztschrft. **101**, 28 (1935). — [4]) Diese Ztschrft. **76**, 273 (1929). — [5]) Diese Ztschrft. **101**, 85 (1935). — [6]) Diese Ztschrft. **92**, 247 (1933).

bisher untersuchten Metallen nur noch Gold, Silber und Thallium einen Niederschlag ergeben, so ist das Quecksilber neben allen praktisch in Frage kommenden Elementen durch einmalige Fällung zu bestimmen. Durchgeführt wurde die Trennung des Quecksilbers von Cu, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Mn, Fe, U, Co, Ni, Al, Cr, Zn; Be, Ca, Sr, Ba, Mg, Alkalien und Ammonsalzen. Die Fällung geschieht aus salzsaurer Lösung als Quecksilber-Reineckat $Hg\left[Cr\begin{matrix}(CNS)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]_2$ [1]). Der Niederschlag wird entweder getrocknet und gewogen oder zu Chromoxyd verglüht und daraus das Quecksilber berechnet, oder er wird gelöst, das Chrom durch Oxydation in Chromat übergeführt und dieses jodometrisch titriert. Weil hierbei einem Atom Quecksilber sechs Atome Jod entsprechen, sind auf diese Weise auch kleine Quecksilbermengen noch genau zu bestimmen. Da das Quecksilber-Reineckat ganz außerordentlich schwer löslich ist, ist mit dieser Reaktion auch ein empfindlicher und sehr spezifischer Quecksilbernachweis gegeben.

Nachweis des Quecksilbers.

Man versetzt die zu prüfende, etwa 0,1 n-salzsaure Lösung mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten und filtrierten Reineckesalzlösung. Ein blaßroter Niederschlag oder eine Trübung zeigt das Vorliegen von Quecksilber an. Nach 2 Minuten langem Stehen sind in 5 *ccm* Lösung noch 2,5 γ Quecksilber zu erkennen. Die Erfassungsgrenze beträgt also unter diesen Bedingungen 0,5 γ/*ccm*, die Grenzkonzentration 1:2000000; in 250 *ccm* sind noch 50 γ Quecksilber, also 0,2 γ/*ccm* (1:5000000) zu erfassen. Neben 100 *mg* Kupfer sind noch 5 γ Quecksilber nachweisbar, also im Verhältnis Hg/Cu = 1:20000, neben 50 *mg* Blei in salpetersaurer Lösung noch 2,5 γ Quecksilber, also im Verhältnis 1:20000. Neben Cadmium ist Quecksilber noch im Verhältnis 1:5000 zu erkennen. Wegen des großen praktischen Wertes, den diese einfache, außerordentlich empfindliche und spezifische Quecksilberreaktion hat, sollen der Nachweis und die Bestimmung kleiner Quecksilbermengen neben anderen Elementen noch eingehend untersucht und in einer späteren Arbeit besprochen werden.

Bestimmung des Quecksilbers.

Versetzt man eine QuecksilberII-nitrat- oder eine neutrale Sublimatlösung mit Reineckesalzlösung, so fällt ein voluminöser, blaßroter Niederschlag aus, der zum Teil kolloidal in Lösung bleibt und in dieser Form analytisch nicht verwendbar ist. Ein Mittel, um größere Krystallite zu erzielen, besteht in der Löslichkeitserhöhung der Niederschläge, z. B. durch Erhitzen der Lösung. Hier ist jedoch noch eine weitere Erhöhung

[1]) A. Reinecke, Ann. der Chem. **126**, 113 (1863).

der Löslichkeit nötig. Man erreicht sie durch Zusatz von Salzsäure im Überschuß, wodurch das Quecksilber teilweise in das wenig dissoziierte komplexe Chlorid übergeführt wird. Im Gegensatz zur Fällung in salpetersaurer Lösung scheidet sich infolgedessen aus stark salzsaurer Lösung das Quecksilber-Reineckat dicht und leicht filtrierbar aus. Dabei ist die Verbindung bei der in n-salzsaurer Lösung festgestellten Empfindlichkeit von 1:600000 für analytische Zwecke noch schwerlöslich genug. Auf Grund dieser Beobachtungen ergibt sich folgende Analysenvorschrift:

Die Lösung des Quecksilber II-salzes, die in mäßigen Mengen Salpeter-, Schwefel-, Essig- oder Weinsäure enthalten darf, wird durch Zusatz von Salzsäure etwa 0,5 n an dieser gemacht und auf einem lebhaft siedenden Wasserbad bis fast zum Siedepunkt erhitzt. Um Quecksilberverluste durch Verflüchtigung mit den Wasserdämpfen zu vermeiden, hält man das Becherglas gut bedeckt oder verschließt es mit einem Rundkolben, der mit kaltem Wasser gefüllt ist und als Rückflußkühler wirkt. Das Volumen der Flüssigkeit soll für je 20 *mg* Hg etwa 100 *ccm* betragen, mehr als 50 *mg* Hg sind unbequem zu verarbeiten und tunlichst zu vermeiden. In die heiße Lösung gibt man tropfenweise eine frisch bereitete, mit etwas Salzsäure angesäuerte und filtrierte Reineckesalzlösung (je 50 *mg* Salz für 10 *mg* Hg) hinzu. 2—3 Minuten nach der Fällung nimmt man vom Wasserbad, läßt 5 Minuten lang absitzen und filtriert die noch etwa 60° heiße Lösung sofort durch einen Glasfiltertiegel oder einen Glassintertrichter. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen. Man wechselt nun den das Filtrat enthaltenden Kolben gegen einen 300—400 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben aus, bringt auf den Niederschlag 0,2—0,3 *g* festes Kaliumcyanid und wirbelt Cyanid und Niederschlag durch Aufspritzen von heißem Wasser auf. Dadurch wird die Verbindung glatt gelöst. Man saugt ab, wäscht kurz nach und gibt, um etwa ausgeschiedenes Chromhydroxyd zu lösen, 2 *ccm* heiße n-Salzsäure auf die Filterplatte. (Dadurch werden der Lösung gleichzeitig Chlor-Ionen zugeführt, die zur Beschleunigung der später folgenden Oxydation nötig sind.) Danach wäscht man mit heißem Wasser den Tiegel oder Trichter vollständig aus. Die Lösung der Substanz füllt man je nach der Quecksilbermenge auf 100—250 *ccm* auf, gibt für je 100 *ccm* 3 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu und versetzt mit 2—3 *g* Kaliumbromat[1]). Man kocht zur Oxydation des Chroms 15 Minuten lang; bei größeren Quecksilbermengen fügt man 2 Tropfen einer 10%igen Nickelnitratlösung hinzu. Nach Beendigung der Oxydation füllt man das verdampfte Wasser nach, setzt 5—7 *g* Ammoniumsulfat in fester Form und 5—6 *ccm* n-Salzsäure hinzu und kocht zur Zerstörung des Bromates 20 Minuten lang. Beschleunigt wird die Vertreibung des Broms dadurch,

[1]) Arbeitsweise nach I. M. Kolthoff und E. B. Sandell, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 2, 140 (1930); vergl. diese Ztschrft. 87, 473 (1932).

daß man in die siedende Lösung Kohlendioxyd einleitet. Wenn die Lösung merklich eingedampft ist, füllt man stets wieder mit heißem Wasser zum ursprünglichen Volumen auf. Bläuen die Dämpfe feuchtes Kaliumjodidstärkepapier nicht mehr, oder, was u. U. noch empfindlicher ist, tritt kein Bromgeruch mehr auf, so läßt man abkühlen, versetzt in der Kälte mit 2—3 *g* Kaliumjodid und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n- oder 0,05 n-Thiosulfatlösung zurück.

1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung = 3,3435 *mg* Hg, log F = 0,52420.

Will man den Niederschlag nicht durch Titration bestimmen, so kann man ihn mit Alkohol nachwaschen und im Trockenschrank $1^1/_2$ Stunden lang bei 105—110° trocknen. Die trockene Verbindung enthält 23,96% Hg, der Logarithmus des Umrechnungsfaktors ist: log F = 0.37947—1. Die auf diese Weise erhaltenen Quecksilberwerte sind zwar meist befriedigend, manchmal jedoch, besonders bei größeren Mengen, fallen die Resultate aber auch $^1/_2$—1% zu hoch aus. Verglüht man die Niederschläge zu Chromoxyd, so erhält man auch in den Fällen, wo ihr Gewicht zu hoch gefunden wurde, das der angewendeten Quecksilbermenge entsprechende Gewicht an Chromoxyd. Es scheint also, als ob sehr feinkörnig ausgefallene Niederschläge nicht ohne Zersetzung von den letzten Spuren Wasser zu befreien wären. Eine ähnliche Erscheinung ist bereits beim Cuproreineckat[1]) aufgetreten.

Angewendet *mg* Hg	Erhalten Cr_2O_3 *mg*	Gefunden *mg* Hg	Abweichung *mg*
50,10	37,53	49,52	— 0,58
50,10	37,75	49,82	— 0,28
100,20	76,00	100,30	+ 0,10
100,20	75,80	100,00	— 0,20

Angewendet *mg* Hg	Erhalten $Hg\left[Cr\frac{(CNS)_4}{(NH_3)_2}\right]_2$ *mg*	Gefunden *mg* Hg	Abweichung *mg*
10,02	42,20	10,11	+ 0,09
25,05	105,70	25,30	+ 0,25
50,10	208,10	49,86	— 0,24
50,10	209,50	50,19	+ 0,09
100,20	420,30	100,70	+ 0,50

Geht man von mehr als etwa 50 *mg* Quecksilber aus, so wird das Lösen des Niederschlags unbequem und die vollständige Oxydation langwierig. In diesem Fall filtriert man besser in einen Berliner

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **225**, 392 (1935).

Porzellanfiltertiegel oder ein Papierfilter und verglüht den Niederschlag zu Cr_2O_3. Da 152,02 *mg* Cr_2O_3 200,61 *mg* Hg entsprechen (log F Hg/Cr_2O_3 = 0,12045), ist auf ein besonders sorgfältiges Auswägen zu achten, doch führt auch diese Arbeitsweise zu durchaus befriedigenden Ergebnissen.

Angewendet *mg* Hg	Verbraucht *ccm* 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung	Gefunden *mg* Hg	Abweichung *mg*
10,02	2,985	9,98	— 0,04
10,02	2,995	10,01	— 0,01
50,10	15,05	50,32	+ 0,22
50,10	14,93	49,92	— 0,18
100,20	30,05	100,50	+ 0,30

Zugesetzte Fremdmetalle	Gegeben *mg* Hg	Gefunden *mg* Hg	Abweichung *mg* Hg
0,4 *g* Pb	50,10	50,40	+ 0,30
0,05 *g* Cd	25,05	25,14	+ 0,09
0,1 *g* As; 0,08 *g* Sb	25,05	24,81	— 0,24
0,2 *g* Cu.	25,05	25,40	+ 0,35
0,2 *g* Cu	25,05	25,14	+ 0,09
0,2 *g* Bi; je 0,05 *g* As, Sb, Cd .	25,05	24,95	— 0,10
0,15 *g* Sn IV	25,05	24,99	— 0,06
je 0,1 *g* Fe, Mn, Zn, Al . . .	25,05	25,01	— 0,04
je 0,1 *g* Ni, Co, Cr, Mg; 0,05 *g* Be	25,05	25,14	+ 0,09
0,5 *g* NaCl, 1,5 *g* NH_4Cl . . .	25,05	24,98	— 0,07
je 0,1 *g* Ba, Sr, Ca, 0,4 *g* U . .	100,20	99,00	— 1,20

Über die Bestimmung von Wolfram und Silicium in niedrig und hoch legierten Stählen mittels Perchlorsäure.

Von

Dr. **A. Clauberg** und **P. Behmenburg.**

Mitteilung aus der Versuchsanstalt der Bergischen Stahl-Industrie, Remscheid.

[Eingegangen am 11. Dezember 1935.]

Nach einem Verfahren zur maßanalytischen Vanadinbestimmung von A. Travers[1]) werden in legierten Stählen Kieselsäure und Wolframsäure durch Perchlorsäure abgeschieden. Bei Prüfung dieses Verfahrens erschien die Möglichkeit, Wolfram und Silicium quantitativ durch Lösen

[1]) Bull. Ass. techn. Fonderie 8, 383 (1934); vergl. diese Ztschrft. **102**, 359 (1935).

von mit diesen Elementen legierten Stählen in Perchlorsäure auszufällen und damit die Anwendung für die Zwecke eines Stahlwerkslaboratoriums gegeben.

Die verschiedenen, bisher angewendeten Methoden, das Wolfram in Werkzeugstählen, Schnelldrehstählen und anderen hoch legierten Chrom-Wolfram-Stählen zu bestimmen, besitzen alle mehr oder weniger große Nachteile: sei es, daß die Genauigkeit zu wünschen übrig läßt, oder die Arbeitszeit, die für die Bestimmung benötigt wird, viel zu lang ist. Außerdem gibt es bisher keine Bestimmungsmethode, die für die obengenannten Stähle eine allgemeine Anwendung gestattet.

Die gebräuchlichste Methode, das Wolfram in Wolframstählen und Schnelldrehstählen zu bestimmen, beruht darauf, die Probespäne in Salzsäure zu lösen, vorsichtig mit Salpetersäure zu oxydieren und die Lösung möglichst weit einzudampfen, dann mit Wasser zu verdünnen und die ausgeschiedene Wolframsäure und Kieselsäure abzufiltrieren. Bei dieser Methode besteht jedoch die Gefahr, daß die Kieselsäure nicht restlos ausfällt, so daß eine gleichzeitige quantitative Mitbestimmung der Kieselsäure durch Abrauchen mit Flußsäure nicht möglich ist. Legt man Wert darauf, die Kieselsäure mit der Wolframsäure in einem Arbeitsgang zu bestimmen, so ist es erforderlich, die Lösung zweimal mit Salzsäure zur Trockne einzudampfen, dann mit Salzsäure und Wasser aufzunehmen und erst nach längerem Stehen zu filtrieren. Dieses Verfahren erfordert jedoch, wie leicht einzusehen ist, eine lange Arbeitszeit.

Bei hochchromlegierten Stählen macht sich weiterhin noch die Anwesenheit von nicht zersetzten Chromcarbiden ungünstig bemerkbar. Es ist daher eine nachherige Bestimmung der Verunreinigung durch Aufschluß erforderlich.

Will man diese nachherige Reinigungsmethode der Wolframsäure vermeiden, so empfiehlt es sich von vornherein, das Probegut mit Natriumkaliumcarbonat aufzuschließen. Eine andere Methode schreibt vor, das Probegut in einer Platinschale mit Salpetersäure und Flußsäure aufzuschließen.

Alle angeführten Methoden haben den Nachteil eines zu langen Arbeitsganges. Außerdem ist der Verschleiß an Schmelztiegeln, bezw. der Verlust, den die Platinschale erleidet, verhältnismäßig groß, ganz abgesehen davon, daß bei den beiden zuletzt genannten Methoden das Silicium in einem besonderen Arbeitsgang bestimmt werden muß.

Die von uns ausgearbeitete Bestimmung, die im nachstehenden geschildert ist, bietet gegenüber den vorher genannten Methoden wesentliche Vorteile in bezug auf Einfachheit und Schnelligkeit der Durchführung. Sie ist den bekannten Methoden an Genauigkeit ebenbürtig. Die Wolframbestimmung ist unter gleichzeitiger Mitbestimmung des Siliciums in $3-3^1/_2$ Stunden durchführbar.

Die neue Methode beruht darauf, daß das Probegut, von dem eine Wolfram- und Siliciumbestimmung ausgeführt werden soll, in Perchlorsäure gelöst wird, wobei das Wolfram als Wolframsäure und das Silicium als Kieselsäure restlos ausfallen, während alle anderen Bestandteile vollkommen in Lösung gehen. Der rein gelbe Niederschlag wird dann nach einem voraufgegangenen Zusatz von Salzsäure abfiltriert: in der üblichen Weise wird das Wolfram neben dem Silicium im Platintiegel bestimmt. Leider versagt die Bestimmung bei 30%igen Chromstählen, wie sie heute für säurefeste Teile Verwendung finden, da sich diese unter dem Einfluß oxydierender Agenzien passivieren und deshalb nicht mehr lösen.

Der Gang der Bestimmung ist folgender:

2 *g* Probespäne des zu untersuchenden Stahles (bei Stählen mit über 5% Wolfram 1 *g* Probespäne) werden in einer Porzellankasserolle mit 35 *ccm* (bezw. 25 *ccm*) Perchlorsäure (D 1,67) in der Weise gelöst, daß man zuerst ungefähr 5 Minuten auf dem Luftbad kocht, dann bis zum restlosen Lösen der Späne ungefähr 8—10 Minuten in gelindem Sieden hält. Nach dem Erkalten der Lösung gibt man 50 *ccm* Salzsäure (1:1) zu und kocht einige Minuten auf. Darauf verdünnt man mit heißem Wasser ungefähr auf das doppelte Volumen und läßt 1 Stunde bei einer Temperatur von 70—80° C stehen. Der schön gelbe Niederschlag, bestehend aus der ausgefällten Wolfram- und Kieselsäure, wird durch ein doppeltes aschefreies Filter abfiltriert und dann einige Male mit heißer verdünnter Salzsäure, darauf mit heißem Wasser ausgewaschen. Die weitere Trennung von Wolfram- und Kieselsäure geschieht in bekannter Weise durch Abrauchen des gewogenen Rückstandes mit Flußsäure.

Bei den zahlreichen durchgeführten Versuchen erwies es sich als überflüssig, die zurückbleibende Wolframsäure nochmals auf Verunreinigungen zu prüfen, da solche nicht vorhanden waren.

Zahlreiche Wolframbestimmungen in Stählen verschiedenster Zusammensetzung wurden auf diese Art durchgeführt, die alle im Vergleich mit den früher angewendeten Methoden innerhalb der Fehlergrenze liegende Werte ergaben.

Werkzeugstähle mit 1—3% Wolfram und Schnelldrehstähle mit 15—18% Wolfram wie auch schwer lösliche Chrom-Wolframstähle mit 1—3% Wolfram und 10—13% Chrom ergaben einwandfreie Resultate. Die Analysenergebnisse einiger dieser Stähle sind nachstehend aufgeführt, wobei zu berücksichtigen ist, daß die angeführten Siliciumwerte unter der Kennzeichnung „bisherige Methode" in einer besonderen Probe bestimmt wurden. Die „bisherige Methode" ist die eingangs geschilderte (Lösen in Salzsäure und Oxydieren mit Salpetersäure usw.).

Für einen Werkzeugstahl mit ungefähr 1% Wolfram:

nach der bisherigen Methode . . .	1,06% W; 0,26% Si
nach der Perchloratmethode . . .	1,09% W; 0,26% Si

Für einen Werkzeugstahl mit ungefähr 3% Wolfram:
nach der bisherigen Methode . . . 3,16% W; 0,98% Si
nach der Perchloratmethode . . . 3,13% W; 0,97% Si

Für einen Schnelldrehstahl mit ungefähr 15% Wolfram:
nach der bisherigen Methode . . . 14,96% W; 0,23% Si
nach der Perchloratmethode . . . 15,08% W; 0,26% Si

Für einen Sonderstahl mit ungefähr 2,5% W, 12% Cr, 0,5% V und 1,5% C:
nach der bisherigen Methode . . . 2,63% W; 0,16% Si
nach der Perchloratmethode . . . 2,67% W; 0,18% Si

Für einen Sonderstahl mit ungefähr 1% W, 12% Cr und 0,5 V:
nach der bisherigen Methode . . . 1,01% W; 0,45% Si
nach der Perchloratmethode . . . 0,99% W; 0,45% Si

Neben diesen im Laufe der Zeit untersuchten Materialien wurden zur Kontrolle auch teils legierte, teils unlegierte Materialien, die aber kein Wolfram enthielten, mit abgewogenen Mengen Natriumwolframat (Kahlbaum mit Garantieschein) vermischt und analysiert. Es ergaben sich dabei die nachstehend angeführten Werte, die als Belege für die Genauigkeit der Methode dienen.

	Zugesetzt WO_3 g	Gefunden WO_3 g
2 g unlegierte Späne, Stahlguß nach DIN 50,81	0,0176	0,0174
	0,0176	0,0174
	0,0176	0,0176
2 g unlegierte Späne, Stahlguß nach DIN 50,81	0,0352	0,0351
	0,0352	0,0354
	0,0352	0,0354
1 g legierte Späne 12—14% Cr	0,0703	0,0703
	0,0703	0,0705
	0,0703	0,0708
1 g unlegierte Späne, Stahlguß nach DIN 50,81	0,1406	0,1406
	0,1406	0,1411
	0,1406	0,1406

Ein weiterer Vorteil der Methode liegt darin, daß das Filtrat von der Wolframsäure und Kieselsäure voraussichtlich noch zur Bestimmung von Chrom und Vanadin dienen kann. Die Versuche über diese Bestimmungsmethode sind jedoch noch nicht abgeschlossen. Es soll hierüber in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Verschweigen dürfen wir nicht, daß die Methode nur wirtschaftlich ist, wenn die Anforderung der Schnellbestimmung gestellt wird. Leider ist das angewendete Reagens „Perchlorsäure" augenblicklich noch sehr teuer. In den meisten Fällen, bei denen es sich um Schnellbestimmungen handelt, werden jedoch die höheren Kosten der Bestimmung vom Betrieb gern in Kauf genommen, wenn es sich um die Kontrolle während des Schmelzprozesses handelt. Die einfache Siliciumbestimmung in sonst unlegierten Stählen ist z. B. mit Perchlorsäure in 20 Minuten durchzuführen.

Über eine Bestimmung des Tantals in hochlegierten Stählen mittels Perchlorsäure wird ebenfalls in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Über die Titration von Wasserstoffsuperoxyd neben Oxalsäure (Alkalioxalaten).

Von

A. Simon und Th. Reetz.

[Eingegangen am 30. Dezember 1935.]

In der Bleichereipraxis steht man oft vor der Aufgabe, Wasserstoffsuperoxyd neben Oxalsäure oder Oxalaten in Bleichbädern für tierische und schwer zu bleichende pflanzliche Fasern zu bestimmen.

Dabei wird so verfahren, daß man in einer ersten Probe die Summe beider Stoffe durch Titration mit $KMnO_4$ bestimmt und in einer zweiten gesonderten Lösung die Oxalsäure, nachdem man sie als Calciumsalz isoliert hat. Diese Methode hat den Nachteil, sehr zeitraubend zu sein, da das Calciumoxalat erst nach mindestens 8stündigem Stehen abfiltriert und weiterverarbeitet werden darf.

Nun hat W. Fehre[1]) diese Methode modifiziert und die Arbeitszeit wesentlich verkürzen können. Allerdings gestattet sein Verfahren ein schnelleres Arbeiten lediglich bei der Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds, während die Oxalsäure in der bisherigen zeitraubenden Weise nach der Calciumoxalat-Methode isoliert und titriert werden muß. Fehre bestimmt das Wasserstoffsuperoxyd in einer oxalathaltigen Lösung, indem er sie mit Natriumcarbonat neutralisiert, Bariumchlorid im Überschuß zugibt, absitzen läßt, erneut Bariumchlorid zugibt, durchschüttelt, 2 Stunden stehen läßt, dann im aliquoten Teil, welcher mit Schwefelsäure angesäuert wird, das Wasserstoffsuperoxyd mit Kaliumpermanganat titriert.

Allerdings hat Fehre bei der Nachprüfung seiner Methode als Testsubstanz Natriumoxalat verwendet und die Neutralisation mit Na_2CO_3

[1]) Diese Ztschrft. **87**, 180 (1932).

umgangen. Es ist aber wahrscheinlich oder mindestens liegt die Gefahr vor, daß bei Zusatz von Soda, besonders bei Lackmus als Indikator, die Lösung schwach alkalisch wird und dann bei 2stündigem Stehen das in alkalischer Lösung stets der Selbstzersetzung unterliegende Wasserstoffsuperoxyd Verluste erleidet, wovor es auch der Stabilisator $Na_4P_2O_7$ nicht schützt. Wir sind deshalb bei Arbeiten über die katalytische Wirksamkeit von Eisensalzen, wo wir vor der Aufgabe standen, Oxalsäure (Oxalate) neben H_2O_2 in einer Lösung, die noch wenig $FeCl_3$ enthielt, zu bestimmen, einen anderen Weg gegangen.

Da unsere Methode sich bei einer großen Reihe von Bestimmungen ausgezeichnet bewährt hat, sehr einfach ist und vor allem eine große Zeitersparnis bedingt und sich deshalb besonders auch für Serienanalysen eignet, scheint sie uns gerade für Betriebsanalysen von Bedeutung. Sie sei deshalb im folgenden kurz mitgeteilt.

Die von uns angewandte Methode beruht auf folgendem Prinzip: In einer das Wasserstoffsuperoxyd und die Oxalsäure enthaltenden Probe wird nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure[1]) die Summe von Oxalsäure und Wasserstoffsuperoxyd in üblicher Weise mit 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung, und zwar zuerst in der Kälte (Wasserstoffsuperoxyd), dann in der Hitze (Oxalsäure), titriert, wobei die Säure zugleich das Wasserstoffsuperoxyd stabilisiert und vor dem Selbstzerfall schützt.

Zur Bestimmung der Oxalsäure wird eine zweite Probe mit der in bezug auf Oxalat 4—5fach äquivalenten Menge einer 10%igen ammoniakalischen m-Lösung von Calciumnitrat versetzt, etwa 1 *ccm* einer 0,1 n-$FeCl_3$-Lösung[2]) zugegeben und 3—5 Minuten lang zwecks Zerstörung von Wasserstoffsuperoxyd in mit Uhrglas bedektem Erlenmeyerkolben gekocht. Daraufhin wird die Probe sofort anschließend mit Schwefelsäure[3]) angesäuert und die Oxalsäure noch heiß in üblicher Weise mit Kaliumpermanganat titriert. Der Zusatz von Ferrichlorid[4]) ist zur Beschleunigung der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd notwendig, da sonst das Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Calciumsalzen auch nach längerem Kochen nicht restlos zerstört wird. Bei einiger Übung sind beide Bestimmungen in etwa 20 Minuten durchzuführen, wobei wir die Genauigkeit durch die in Tab. I (S. 251) zusammengestellten Analysen belegen.

Wie man daraus ersieht, ist die Übereinstimmung mit der Theorie eine recht befriedigende, und zwar in allen Konzentrationsverhältnissen, d. h., sowohl bei großem Überschuß von Oxalsäure als auch von H_2O_2.

[1]) Man kann auch Zimmermannsche Lösung verwenden, siehe später, doch ist der Umschlag mit Schwefelsäure schärfer. — [2]) Man kann auch Ferrosalz, z. B. $FeSO_4$, verwenden. — [3]) Man kann auch Zimmermannsche Lösung verwenden. — [4]) Das Ferrichlorid wird mit ~ 3 *ccm* Wasser verdünnt zugegeben.

Tabelle I.

Je 25 *ccm* Ansatz enthalten, ausgedrückt in *ccm* 0,1 n-Lösung $(COOH)_2$ und H_2O_2	Angesäuert mit	Gefunden in *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung: Summe $(COOH)_2 + H_2O_2$	$(COOH)_2$	H_2O_2 aus Differenz	Mittlerer Fehler in %: $(COOH)_2$	H_2O_2
$(COOH)_2$ . . . = 9,92	Zimmermann-Lösung	27,37	9,90	17,54	± 0,1	± 0
H_2O_2 . . . . = 17,52		27,40	9,95	17 49		
Summe: 27,44		27,36	Mittel: 9,93	Mittel: 17 52		
		Mittel: 27,38				
$(COOH)_2$ . . . = 15,10	Zimmermann-Lösung	39,00	15,14	23,88	± 0,2	0,1
H_2O_2 . . . . = 23,92		39,02	15,10	23,92		
Summe: 39,02		39,03	15,12	23,90		
		Mittel: 39,02	Mittel: 15,12	Mittel: 23,90		
$(COOH)_2$ . . . = 6,70	H_2SO_4	Summe	6,74	20,81	± 0,3	− 0,1
H_2O_2 . . . . = 20,85		nicht	6,73	20,82		
Summe: 27,55		bestimmt	6,72	20,83		
			6,70	20,85		
			6,70	20,85		
			6,70	20,85		
			Mittel: 6,72	Mittel: 20,83		
$(COOH)_2$ . . . = 22,91	H_2SO_4	28,40	22,95	5,42	± 0,2	− 0,7
H_2O_2 . . . . = 5,45		28,38	22,97	5,40		
Summe: 28,37		28,40	22,97	5,40		
		28,40	22,95	5,42		
		Mittel: 28,38	22,96	5,41		
			22,95	5,42		
			Mittel: 22,96	Mittel: 5,42		

Die Werte für Oxalsäure fallen allgemein etwas hoch aus. Eine hier nicht näher beschriebene Untersuchungsreihe, die der Aufklärung dieser Tatsache diente, ergab, daß beim Kochen der Ausgangslösung mit ammoniakalischer Calciumnitratlösung sich geringe Mengen CaO_2 bilden, die auch beim längeren Kochen nicht zerstört wurden. Ansätze, die keine Oxalsäure enthielten, verbrauchten nach dem Zerstören des Wasserstoffsuperoxyds durch Kochen mit ammoniakalischer $Ca(NO_3)_2$-Lösung und Ansäuern mit Schwefelsäure bis 0,08 *ccm* $KMnO_4$-Lösung. Bei Verwendung von Zimmermannscher Lösung beobachteten wir diese Schwierigkeit nicht, so daß wir annehmen, daß bei Anwesenheit von Mangano-Ion dieses das beim Ansäuern aus dem CaO_2 in Freiheit gesetzte Wasserstoffsuperoxyd katalytisch zerstört und richtige Oxalat-Werte ergibt. Jedenfalls lagen bei parallel und ganz analog angesetzten Proben, die mit Zimmermannscher Lösung angesäuerten Ansätze bezüglich des Oxalatwertes stets niedriger als die mit Schwefelsäure angesäuerten. Insgesamt ist dieser Fehler aber so gering, daß er vernachlässigt werden kann.

Nun wird es bei Serienanalysen meist nicht möglich sein, alle Titrationen gleichzeitig durchzuführen. Wir haben deshalb geprüft, ob eine Probe von Oxalat und Wasserstoffsuperoxyd ihren Titer bei längerem Stehen ändert. In der Tabelle II sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle II.

Je 25 *ccm* Ansatz enthalten, ausgedrückt in *ccm* 0,1 n-Lösung	Angesäuert mit	Summe sofort	Summe nach 12-stünd. Stehen	Fehler sofort	Fehler nach 12 Stdn.
$(COOH)_2$. = 23,92	H_2SO_4	—	38,98	—	— 0,05
H_2O_2 . . = 15,10			39,02		
Summe: 39,02			Mittel: 39,00		
$(COOH)_2$. = 13,33	H_2SO_4	34,51	34,43	— 0,01	— 0,25
H_2O_2 . . = 21,19		34,48	34,42		
Summe: 34,52		34,49	34,43		
		34,48	34,44		
		Mittel: 34,49	Mittel: 34,43		
$(COOH)_2$. = 15,30	Zimmer-	37,00	—	± 0	—
H_2O_2 . . = 21,70	mann-	37,02			
Summe: 37,00	Lösung	36,98			
		37,00			
		Mittel: 37,00			

Wie man sich überzeugt, zersetzt sich das Wasserstoffsuperoxyd beim 12stündigen Stehen nur unbedeutend. Die Werte sind befriedigend.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn in der oxalathaltigen Wasser-

stoffsuperoxydlösung Ferrichlorid von vornherein enthalten ist. In solchen Fällen muß die Bestimmung der Summe möglichst innerhalb einer Stunde erfolgen, da Ferrisalze das Wasserstoffsuperoxyd katalytisch zersetzen. Allerdings ist die katalytische Wirksamkeit des Eisens stark abhängig vom p_H-Wert und in Lösungen vom p_H-Wert < 1 weitgehend unterbunden, so daß man mit Säure die Zersetzungsreaktion gewissermaßen kappen kann. Jedoch ist eine völlige Stabilisation so nicht zu erreichen.

Die Tab. III zeigt die Ergebnisse. In allen Fällen erfolgte der Säurezusatz sofort nach Entnahme der Probelösung und vor Zusatz von $FeCl_3$.

Tabelle III.

Nr.	Je 25 *ccm* Ansatz enthielten, ausgedrückt in *ccm* 0,1 n-Lösung	Angesäuert mit	Zeit von Entnahme bis zur Titration	Summe $(COOH)_2 + H_2O_2$ in *ccm* 0,1 n-Lösung	Fehler in %
1	$(COOH)_2 = 15{,}30$ $H_2O_2 \ldots = 21{,}70$ Summe: 37,00 $FeCl_3 = 1$	~ 50 *ccm* 2 n-H_2SO_4	$\sim 10'$	36,84 36,86 Mittel: 36,85	— 0,4
		~ 50 *ccm* 2 n-H_2SO_4	30′	36,83 36,78 36,84 Mittel: 36,82	— 0,5
		~ 50 *ccm* 2 n-H_2SO_4	90′	36,80 36,78 36,78 36,80 Mittel: 36,79	— 0,6
		~ 50 *ccm* 2 n-H_2SO_4	540′	36,35 36,35	— 1,5
2	$(COOH)_2 = 13{,}33$ $H_2O_2 \ldots = 21{,}19$ Summe: 34,52 $FeCl_3 = 1$	~ 20 *ccm* ~ 10 *ccm* 2 n-H_2SO_4	720′	33,07 32,80 Mittel: 32,94	— 5,0
3	$(COOH)_2 = 7{,}65$ $H_2O_2 \ldots = 21{,}70$ Summe: 29,35 $FeCl_3 = 1$	~ 50 *ccm* 2 n-H_2SO_4	$\sim 10'$	29,20 29,20 29,20 29,22 Mittel: 29,20	0,5
		~ 50 *ccm* 2 n-H_2SO_4	600′	29,10 29,05 Mittel: 29,08	— 0,9

Tabelle III (Fortsetzung).

Nr.	Je 25 *ccm* Ansatz enthielten, ausgedrückt in *ccm* 0,1 n-Lösung	Angesäuert mit	Zeit von Entnahme bis zur Titration	Summe $(COOH)_2 + H_2O_2$ in *ccm* 0,1 n-Lösung	Fehler in %
4	$(COOH)_2 = 15{,}30$ $H_2O_2 \ldots = 21{,}70$ Summe: 37,00 $FeCl_3 = 1$	~ 50 *ccm* 13 n-H_3PO_4	$\sim 10'$	36,93 36,96 Mittel: 36,95	— 0,15
		~ 50 *ccm* 13 n-H_3PO_4	540′	36,40 36,44 Mittel: 36,42	— 1,6
5	$(COOH)_2 = 7{,}65$ $H_2O_2 \ldots = 21{,}70$ Summe: 29,35 $FeCl_3 = 1$	~ 50 *ccm* 13 n-H_3PO_4	$\sim 10'$	29,25 29,23 Mittel: 29,24	— 0,4
		~ 50 *ccm* 13 n-H_3PO_4	600′	29,00 29,10 28,98 Mittel: 29,04	— 1,0

Ganz deutlich zeigt sich hier, daß überschüssige Säure stärker stabilisierend wirkt, denn bei Ansatz Nr. 2 ist die Zersetzung in der gleichen Zeit bei einem Säurezusatz von 10 *ccm* 2 n-Schwefelsäure wesentlich größer (Differenz in *ccm* 0,1 n-Lösung: — 1,72) als bei einem Zusatz von 20 *ccm* Schwefelsäure (— 1,45). Auch die uns von den katalytischen Reaktionen her bekannte größere stabilisierende Wirkung der Phosphorsäure[1]) gegenüber Schwefelsäure ist hier bemerkbar. Die katalytische Zersetzung wird noch mehr durch Flußsäure zurückgedrängt, jedoch treten hier, wie wir uns überzeugen konnten, durch Reaktion der Flußsäure mit dem Glase Komplikationen auf, weshalb wir auf die Wiedergabe der Einzelergebnisse mit Flußsäure verzichten. Was Tab. III aber deutlich zeigt, ist die Tatsache, daß bei Gegenwart von Ferri-Ionen die Lösungen zur Bestimmung der Summe möglichst innerhalb einer Stunde titriert werden müssen. Die Werte sind dann befriedigend, während nach längerem Stehen die katalytische Wirkung des Eisens die Werte stets zu niedrig ausfallen läßt.

Da man nun bei Serienanalysen die Zerstörung von H_2O_2 nach Zusatz von ammoniakalischer $Ca(NO_3)_2$-Lösung durch Kochen meist nicht sofort bei allen Proben vornehmen kann, mußte geprüft werden, ob das Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart des nach Zusatz der ammonia-

[1]) Je mehr eine Säure Ferri-Ionen bindet, umso geringer ist die katalytische Zersetzung von H_2O_2. Deshalb wurden H_3PO_4 und H_2F_2 eingesetzt.

kalischen $Ca(NO_3)_2$-Lösung gefällten Ferrihydroxyds die Oxalsäure zu oxydieren vermag. Das ist nun nicht der Fall, wie die Ergebnisse in Tab. IV ausweisen.

Tabelle IV.

Ansatz ausgedrückt in *ccm* 0,1 n-Lösung	Zeit in Stunden bis zum Kochen	Nach dem Kochen angesäuert mit	Gefunden $(COOH)_2$	Fehler %
$(COOH)_2 = 15{,}12$	24	Zimmermann-Lösung	15,13	± 0
$H_2O_2 = 23{,}92$			15,10	
Summe = 39,04			15,12	
$FeCl_3$ = 1			15,12	
amm. $Ca(NO_3)_2 = 100$*)				

*) Die $Ca(NO_3)_2$-Lösung war in diesem Fall $^1/_4$ molar. Es kamen je 20 *ccm* zur Anwendung.

Man kann also bei Serien-Betriebsanalysen eine Probe mit ammoniakalischer $Ca(NO_3)_2$-Lösung und $FeCl_3$ versetzen und die Bestimmung der Oxalsäure zu beliebiger Zeit vornehmen[1]).

Die von uns verwendeten Pipetten waren amtlich geeicht, die Glasgeräte alle aus Jenaer Glas. Die Büretten hatten 20 *ccm* Fassungsvermögen und $^1/_{20}$ *ccm* Einteilung.

Der Jahrhundertstiftung der Sächsischen Technischen Hochschule sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu Dank verpflichtet.

Dresden, Institut für anorganische und anorg.-techn. Chemie der techn. Hochschule.

Analytische Notizen.

Von

H. Trapp.

[Eingegangen am 11. November 1935.]

A. Herstellung von Gasgemischen definierter Zusammensetzung.

Für wissenschaftliche Zwecke ist es oft erwünscht, Gasgemische bestimmter Zusammensetzungen herzustellen, bezw. beim Verdrängen eines Gases durch ein zweites Anhaltspunkte darüber zu haben, wie weit der Verdrängungsvorgang vorgeschritten ist. Gelingt es, innerhalb

[1]) Bei unseren Untersuchungen war noch $HgCl_2$ zugegen, dessen Reduktion zu Kalomel wir messend verfolgen wollten. Über diese Methode werden wir an anderer Stelle im Zusammenhang mit den katalytischen Untersuchungen berichten.

gewisser Fehlergrenzen, die Gaszusammensetzungen mathematisch zu formulieren, so ist sowohl der experimentellen als auch der analytischen Technik ein wertvolles Hilfsmittel gegeben. Es sei diesbezüglich hingewiesen auf die Möglichkeit, zur Nachprüfung gasanalytischer Methoden Gemische definierter Zusammensetzung herzustellen oder bei physikalisch-chemischen Untersuchungen, wie Dissoziationsdruckmessungen, also heterogenen Gasgleichgewichten, diese zu errechnen.

Will man eine bestimmte Gasmischung durch Einleiten eines Gases in ein anderes erreichen, so kann man nach folgenden Formeln berechnen, wie lange man einen Gasstrom bekannter Geschwindigkeit in ein mit einem anderen Gas gefülltes Gefäß bekannten Inhaltes einleiten muß, um das Ziel zu erreichen.

Setzt man den Reaktionsraum gleich r *ccm*, die Größe der eintretenden Gasblasen g *ccm* und die Anzahl der Gasblasen gleich n, so besteht die Beziehung: Vom ursprünglich vorhandenen Gas sind nach n eingetretenen Gasblasen

$$\frac{1}{r^n - 1}(r - g)^n \; ccm$$

in dem Gemisch enthalten[1]). Da der Gesamtraum r konstant bleibt, so ist der Anteil des eintretenden Gases

$$r - \frac{1}{r^n - 1}(r - g)^n \; ccm$$

Voraussetzung ist die vollständige Diffusion, bezw. der Grad der Diffusion bestimmt die Annäherung der Zusammensetzung an das ideale Gesetz.

B. Einwirkung von metallischem Zinn auf Zinn IV-chlorid.

Es wurden einige Untersuchungen bezüglich der bis jetzt noch strittigen Frage angestellt, ob metallisches Zinn beim Auflösungsprozeß in Salzsäure etwa noch vorhandenes Zinntetrachlorid zu reduzieren vermag. Falls vierwertiges Zinn nämlich gar nicht reduzierbar wäre, so müßte mit Sicherheit alles Zinn zunächst metallisch gefällt werden, damit es der jodometrischen Oxydation nicht entgeht.

Zum Zweck dieser Feststellungen wurden gewogene Mengen Zinn auf dem Wasserbad, also in Luftgegenwart gelöst; das nicht oxydierte Zinn wurde unter Vermeidung eines Überschusses jodometrisch oxydiert. Auf den Überschuß mußte deshalb verzichtet werden, weil das bei der Rücktitration mit Thiosulfat gebildete Tetrathionat durch den nascierenden Wasserstoff reduziert wird und dadurch Zinnreduktion vortäuscht.

---

[1]) Da zumeist n gegen 1 sehr groß ist, so geht obige Formel über in $\left(\frac{r-g}{r}\right)^n$ und es besteht Proportionalität zwischen Gaskonzentration und dem log. nat. dieser Größe.

Drei solcher Reduktionsversuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Versuch Nr.	Zinn oxydiert g	Metall. Zinn zugeg. g	Ges. Zinn gef. g	Zinn reduz. g	% des theor. Mögl. reduz.
1	0,2498	0,1019	0,1842	0,0823	80,8
2	0,2832	0,1219	0,2119	0,0900	73,8
3	0,1136	0,2522	0,3213	0,0691	27,4

Bei Versuch 1 wurde die Auflösung des Zinns in üblicher Weise durchgeführt, also durch Erhitzen beschleunigt. Dagegen blieb in den beiden anderen Fällen das Zinn in der Salzsäure über Nacht, also 24 Stunden stehen[1]) und wurde erst dann durch Erhitzen beschleunigt gelöst. In allen Fällen betrug die Lösung etwa 10 *ccm*. Die gefundenen Ergebnisse können so gedeutet werden: Bei dem ersten Versuch waren durch das rasche Lösen dauernd $SnCl_4$-Moleküle in der Reaktionssphäre des Metalles. Die Reduktionsmöglichkeit war infolgedessen groß. Bei den beiden anderen Proben aber trat durch das ruhige Stehen bald eine Verarmung der Reduktionssphäre an $SnCl_4$ ein und infolgedessen verlief die Metall-Lösung beim Stehen ohne Reduktionswirkung. Der Unterschied zwischen den Versuchen 2 und 3 liegt nur in der Konzentration. Infolge der mehr als doppelt so hohen Menge an oxydiertem Zinn ist die Diffusion bei Versuch 2 in die eigentliche Reaktionssphäre größer.

Bei den durch die Umsetzung mit Zinn ausgefällten und lose gehäuften Krystallen und der sonst üblichen sofortigen Lösung, meist unter Schütteln, dürften die Ergebnisse von Versuch 1 normal sein. Es hat sich also mit Sicherheit gezeigt, daß Zinn IV-chlorid, entgegen anders geäußerter Meinung, mit metallischem Zinn reduzierbar ist.

Die Bestimmung des Goldes mit Umgehung des Treibverfahrens.

Von

Julius Donau.

Aus dem Biochem. Institut der Techn. und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben, Vorstand: Prof. Dr. F. Fuhrmann.

[Eingegangen am 21. November 1935.]

Schon im Jahre 1933 hat der Verfasser[2]) ein Verfahren beschrieben, mit dessen Hilfe es gelingt, das Gold in Legierungen mit Umgehung des

[1]) Dazu wurde in das Reaktionsgefäß so lange CO_2 eingeleitet, bis, nach der Rechnung von A, der O_2-Gehalt des Gasgemisches außerhalb der Fehlergrenze lag. 0,17 *ccm* O_2 sind nahezu 0,001 *g* Sn äquivalent. — [2]) Mikrochemie **13**, 165 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 309 (1934).

üblichen Treibverfahrens mikrochemisch mit großer Genauigkeit zu bestimmen. In späteren Arbeiten[1]) wurde auch gezeigt, daß die anfangs bestehenden Schwierigkeiten, die sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Palladium und besonders von Zinn ergaben, leicht ausgeschaltet werden können.

Die gewöhnliche Methode, den Goldgehalt einer Legierung festzustellen, besteht bekanntlich darin, daß die fragliche Probe zunächst auf der Kapelle abgetrieben wird. Das legierte Gold wird zu diesem Behufe mit so viel Feinsilber zusammengeschmolzen, daß die Gesamtmenge des vorhandenen Silbers das $2\frac{1}{2}-3$fache des ungefähren (etwa durch die Strichmethode zu ermittelnden) Goldgehaltes beträgt (sogenannte Quartierung). Hierauf wird die Legierung mit dem 8—32fachen Gewicht Blei durch längeres Erhitzen im Treibofen von den unedlen Metallen befreit. Das schließlich erhaltene Gold-Silberkorn wird auf dem Amboß plattgeschlagen, dünn ausgewalzt und zu einem Röllchen aufgewickelt. Nach zwei bis dreimaligem Auskochen mit reiner Salpetersäure von steigender Konzentration wird das Gold aus dem Kolben in einen Tiegel übergeführt, gewaschen und nach schwachem Glühen gewogen.

Die bekannten Fehlerquellen dieses Verfahrens bestehen insbesondere in dem Einsickern von Goldspuren in die Kapelle, ferner in der Verflüchtigung geringer Goldmengen beim Quartieren und Abtreiben. Die gebrauchten Kapellen verraten an den fast immer auftretenden rosaroten Anflügen Gold in kolloider Form, aber auch im Innern der Kapelle wurden vom Verfasser in allen Teilen Goldspuren nachgewiesen[2]) Ferner mag es dahingestellt sein, ob die etwas brutale Behandlung des weichen Goldes mit Hammer und Amboß sowie das Auswalzen nicht gleichfalls Goldverluste zur Folge haben.

Durch strenges Einhalten stets gleicher Arbeitsbedingungen gelingt es nach dem besagten Verfahren trotz alledem, brauchbare und namentlich untereinander gut übereinstimmende Resultate zu erhalten, zumal auch durch die Unmöglichkeit, das Silber mittels der Salpetersäure vollständig aus dem Gold-Silberkorn herauszulösen, eine Kompensation der oben angedeuteten Goldverluste eintreten kann.

Das Wesen der modifizierten Methode besteht nun darin, daß unter Ausschaltung der Bleizutat sowie der Kapelle die zu untersuchende Legierung mit dem Quartierungsmetall in engen Röhrchen aus Jenaglas im Wasserstoffstrom zusammengeschmolzen und dann in der üblichen Weise mit Salpetersäure weiterbehandelt wird. Schon in der eingangs angeführten Arbeit wurde darauf hingewiesen, daß die betreffende für mikrochemische Zwecke zugeschnittene Arbeitsweise

[1]) Mikrochemie **17**, 174 (1935); **18**, 11 (1935). — [2]) Monatsh. f. Chem. **25**, 913 (1904); vergl. diese Ztschrft. **44**, 205 (1905).

bei entsprechender Anpassung der Apparatur sich auch für größere Proben eignen dürfte.

Als Quartierungsmetall wurde in der Folge nicht mehr Silber, sondern eine Cadmium-Zinklegierung mit einem Cadmiumgehalt von etwa 87% verwendet. Diese Legierung ist unter dem Namen Goldlot bekannt und in Scheideanstalten erhältlich. Das Quartieren mit Feinsilber hat verschiedene Nachteile. Ganz abgesehen von der hierbei nötigen höheren Temperatur und der damit bedingten Verflüchtigung von Gold, zeigt es noch die unangenehme Erscheinung des sogenannten Spratzens (Ausscheidung des aufgenommenen Sauerstoffs beim Erstarren), wodurch ebenfalls Goldverluste entstehen können. Für den Fall einer beabsichtigten Silberbestimmung muß das hinzugefügte, genau gewogene Quartierungssilber besonders rein sein, damit die Resultate nicht beeinflußt werden.

Das für Quartierungszwecke schon wiederholt vorgeschlagene Kupfer hat anscheinend noch größere Nachteile.

Quartierungen mit reinem Cadmium sind gleichfalls bekannt[1]), doch wurden mit diesem Metall nicht so gute Erfolge erzielt wie mit der oben angeführten Cadmium-Zinklegierung. Der Grund hierfür mag in der gleichzeitigen Anwesenheit des Zinks liegen, durch welches der Zerfall der Legierung scheinbar in günstiger Weise beeinflußt wird. Die so quartierten Proben liefern nach zweimaliger Behandlung mit heißer Salpetersäure das Gold fast ausnahmslos als zusammenhängendes, leicht auswaschbares Schwämmchen.

Die Mengenverhältnisse bei der Cadmium-Zinkquartierung sind keineswegs an so enge Grenzen gebunden, wie bei der Silberquartierung. Es genügt, wenn man der zu untersuchenden Legierung das 4—9fache des mutmaßlichen Goldgehaltes zusetzt. Durch die niedere Schmelztemperatur der Zusatzlegierung wird auch die Quartierungstemperatur so weit herabgesetzt, daß man zu deren Erreichung kein Gebläse mehr benötigt. Man kann die Schmelzung bereits mit dem Flämmchen eines Mikrobrenners vornehmen.

Der verwendete Wasserstoff wurde in einem Kippschen Apparat aus verdünnter Schwefelsäure und reinem Zink hergestellt; er wurde durch ein geeignetes Trockenmittel, z. B. konzentrierte Schwefelsäure getrocknet. Eine besondere Vorrichtung zur Entfernung etwa noch vorhandener geringer Mengen von Sauerstoff kam nicht zur Anwendung. Zur Erzielung ganz blanker Schmelzen kann man das Gas allenfalls über eine glühende Kupferspirale oder über auf etwa 400° erhitzten Palladiumasbest leiten.

An Stelle des unmittelbar hergestellten Wasserstoffs kann man sich natürlich auch einer mit komprimiertem Wasserstoff gefüllten Wasserstoffbombe bedienen.

[1]) W. Laatsch, Die Edelmetalle (1925).

Versuche, den Wasserstoff durch andere Mittel zu ersetzen, mißlangen. So wurden Quartierungen in einem mittels der Wasserstrahlpumpe evakuierten Röhrchen vorgenommen. Die dabei erhaltenen Schmelzen waren stark oxydiert. Offenbar war das mit der Pumpe erhaltene Vakuum zu gering. Schmelzungen unter einer Cyankaliumdecke ließen den Schmelzprozeß nicht genau verfolgen und erwiesen sich auch sonst als umständlich. Die Verwendung von Borsäure an Stelle des Cyankaliums brachte keinerlei Vorteile. Es zeigten sich hierbei in und auf der Schmelze zahlreiche durchsichtige, unschmelzbare winzige Splitter, die möglicherweise krystallisiertes Bor darstellten.

Da jedoch die Benutzung des Wasserstoffs sehr bequem und einfach ist, wurde von weiteren Versuchen in dieser Richtung abgesehen.

Die Weiterbehandlung der quartierten Probe geschah in dem gleichen Röhrchen in der bisher üblichen Weise, indem durch wiederholtes Auskochen mit starker Salpetersäure die unedlen Metalle und auch das Silber bis auf geringe Spuren herausgelöst wurden und das zurückgebliebene Gold nach dem Trocknen und schwachen Glühen zur Wägung gelangte.

Beschreibung des Verfahrens.

Geräte.

Waage. Da die Probemengen in der Regel 50 *mg* übersteigen, so genügt in den meisten Fällen die gewöhnliche analytische Waage, sofern sie noch $^1/_{10}$ *mg* anzeigt. Für ganz genaue Bestimmungen und besonders bei Mengen unter dem angegebenen Grenzwert sind selbstverständlich feinere Waagen erforderlich. Als solche kommen zunächst die unter dem Namen „Probierwaage" bekannten Instrumente in Betracht, welche auch noch die Hundertstel Milligramm anzeigen. Von den eigentlichen „Mikrowaagen", mittels welcher man bis auf einige Tausendstel Milligramm wägen kann, wären die von Kuhlmann (Hamburg), Kammerer und Starke (Wien), Nemetz (Wien), Sartorius (Göttingen und Wien) und schließlich auch die Mikrowaage des Verfassers[1]) anzuführen. Die letztere ist nach dem Prinzip der bekannten Nernst-Waage aufgebaut und ermöglicht infolge einer primitiven Luftdämpfungseinrichtung ein sehr rasches Wägen. Wegen der besonders leichten Bauart (Zeiger und Balken wiegen zusammen kaum 2 *g*) ist die Waage auch nicht sehr temperaturempfindlich und kann daher in unmittelbarer Nähe des Arbeitsplatzes auf einer Konsole Aufstellung finden. Da das Gewicht bei ruhendem Zeiger abgelesen wird, ist allerdings eine erschütterungsfreie Lage nötig, die sich am besten dadurch erzielen läßt, daß man auf die Konsolstützen zunächst ein Brett und auf dieses eine entsprechend große Marmorplatte

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **99**, 362 (1934). Die Waage kann von Veit & Co., Wien, Löwenburggasse, bezogen werden.

legt. Auf diese Weise gelang es meist ohne Schwierigkeit die Zeigerstellung abzulesen.

Schmelzröhrchen. Die ursprünglich aus Quarz bestehenden Röhrchen wurden nach dem Verlassen der Silberquartierung durch solche aus Glas ersetzt. Am besten hat sich dabei das schwer schmelzbare und widerstandsfähige Jenaer Geräteglas bewährt.

Die Länge der nach Art der üblichen Proberöhren geformten Gefäße beträgt etwa 8 *cm*, die Breite etwa 8 *mm* bei einer Wandstärke von ungefähr ½ *cm*. Zur Durchführung von Serienbestimmungen empfiehlt sich die Bereithaltung einer größeren Anzahl solcher Röhrchen. Sie können beliebig oft zur Verwendung gelangen, sofern sie vor dem Gebrauch gut gereinigt werden und keine bleibenden Trübungen zeigen.

Aluminiumblöcke. Diese sind nicht unbedingt erforderlich, doch zur raschen und fehlerlosen Durchführung der Bestimmungen sehr empfehlenswert. Man benötigt insgesamt drei Blöcke. Einen niederen, cylindrischen Block von etwa 2 *cm* Höhe und 6—7 *cm* Durchmesser. Im Block befindet sich, kreisförmig angeordnet, eine größere Anzahl von Bohrungen, z. B. 6, die fast bis zum Boden reichen und in welche die Schmelzröhrchen gut hineinpassen. Eine seitliche Bohrung dient zur Aufnahme eines kleinen Thermometers mit einer Einteilung von fünf zu fünf Grad. Der Block kann auf einer elektrischen Heizplatte oder auf einem entsprechenden Stativ mittels einer untergestellten Flamme erwärmt werden. Die Verwendung dieses Blockes hat den Vorteil, daß ein Stoßen der in den eingestellten Röhrchen befindlichen, zu erhitzenden Flüssigkeiten vermieden wird und auch ein zu rasches Verdampfen infolge teilweisen Rückflusses des Kondensats nicht stattfindet.

Außer dem eben genannten Block kommen noch zwei gleich große Blöcke von ähnlichem Durchmesser aber einer Höhe von etwa 10 *cm* zur Verwendung. Sie besitzen ebenfalls kreisförmig angeordnete Bohrungen, deren Tiefe und Weite so bemessen sind, daß die Röhrchen knapp hineinpassen und oben nicht weiter als etwa ½ *cm* herausragen. Einer der beiden Blöcke (Heizblock) ist wie der niedere Block mit einer seitlichen Bohrung zur Aufnahme des Thermometers versehen. Er kann in gleicher Weise wie jener erwärmt werden und dient zum raschen Austrocknen der innen nassen Röhrchen. Ein solcher Block kann auch zum schnellen Eindampfen von in engen Gefäßen befindlichen Flüssigkeiten Verwendung finden, wobei durch Aufblasen eines trockenen Luftstromes die Verdunstung noch weiter begünstigt werden kann. In Ermangelung eines Heizblockes können die Röhrchen natürlich auch in einem gewöhnlichen Trockenschrank zur Trockne gebracht werden.

Der zweite Block dient lediglich als „Kühlblock", indem die in seine Bohrungen eingestellten heißen Röhrchen infolge ihres knappen Anliegens an das Wärme gut leitende Aluminium alsbald abkühlen.

Wasserstrahlpumpe. Die bei der Behandlung der quartierten Probe mit Salpetersäure entstehenden Dämpfe der letzteren und der salpetrigen Säure können am einfachsten und schnellsten dadurch unschädlich gemacht werden, daß man sie mittels eines über die Mündungen der Röhrchen gestülpten und mit der Pumpe verbundenen Trichters absaugt. Durch den üblichen Laboratoriumsabzug können die genannten schweren Dämpfe bei weitem nicht so rasch und vollständig entfernt werden. Auch kann im ersteren Fall die Reaktion gleich am Arbeitstisch vorgenommen werden, ohne daß man durch die Gase belästigt würde.

Stativchen mit Kugelgelenk. Dieses auch in der Höhe verstellbare Stativ ist mit einer kleinen Klammer zum Einspannen der schon erwähnten Schmelzröhrchen versehen und wird beim Quartierungsprozeß verwendet.

Pipetten. Zur Entnahme der erforderlichen Säuremengen wird eine gegebenenfalls graduierte, mit einer Schutzkugel versehene Pipette verwendet. Zum Aussaugen der Flüssigkeit aus den Röhren benötigt man spitzwinkelig gebogene, gegen das Ende zu dünner ausgezogene Glasröhren, die ebenfalls eine angeblasene Kugel zum Schutze gegen Verätzungen besitzen. Zum Abziehen der Hauptmenge der Flüssigkeit verwendet man derartige Röhren mit etwas gröberer Spitze, während die letzten Reste am besten mit einem Rohr mit sehr feiner Spitze ausgesaugt werden. Man spart dadurch einerseits an Zeit, andererseits wird dadurch die Gefahr des Mitsaugens von kleinen Goldteilchen vermindert.

Reagenzien. Die zur Anwendung gelangende Salpetersäure darf weder salpetrige Säure noch Chlor enthalten, was bekanntlich auch bei dem üblichen Bestimmungsverfahren der Fall sein muß. Gegen eine zum Zwecke der Entchlorung mit etwas Silber versetzte Säure ist nichts einzuwenden, sofern nicht auch eine Silberbestimmung geplant ist; in diesem Falle muß der Silbergehalt der Säure genau bekannt sein und vom gefundenen Silber in Abzug gebracht werden.

Um die durch die bei der Behandlung entstehende salpetrige Säure verursachten geringen Goldverluste zu verringern, kann man der Salpetersäure etwa ½ Volumprozent Methylalkohol zusetzen. Näheres über diese Goldverluste und die schützende Wirkung des Methylalkohols ist in einer Arbeit von A. Hackl[1]) ausgeführt. A. Hackl[2]) hat übrigens gleichfalls eine Goldbestimmungsmethode mit Umgehung des Treibverfahrens ausgearbeitet. Er quartiert mit Silber und auch mit Cadmium. Die Schmelzen werden unter einer Decke von Borsäure oder Cyankalium vorgenommen. Das Gold-Silberkorn wird nach dem Plattschlagen und Auswalzen in der üblichen Weise mit Salpetersäure behandelt.

[1]) Diese Ztschrft. **97**, 411 (1934). — [2]) Diese Ztschrft. **98**, 166 (1934).

Das Quartierungsmetall stellt eine Cadmium-Zinklegierung dar mit einem Cadmiumgehalt von etwa 87%. Dieselbe kann man sich leicht selbst herstellen; sie ist auch in jeder Scheideanstalt erhältlich, wo sie unter dem Namen Goldlot in sehr reiner Form erzeugt wird.

Wasserstoffapparat von Kipp oder Wasserstoffbombe. Der verwendete Wasserstoff soll möglichst arm an Sauerstoff sein und ist nötigenfalls durch Überleiten über eine glühende Kupferspirale oder erhitzten Palladiumasbest davon zu befreien. Vor dem Eintritt in die Schmelzröhrchen ist der Wasserstoff durch konzentrierte Schwefelsäure zu trocknen. Er tritt in das Röhrchen durch ein fast bis an dessen Boden reichendes dickwandiges Glasrohr ein, dessen äußere Weite so bemessen ist, daß es in den Schmelzröhrchen nur einen schmalen Zwischenraum läßt. Dadurch kann man die Luft rasch und vollständig verdrängen.

Schieberpinzette. Zum bequemen Anfassen der Schmelzröhrchen zwecks Übertragung und während des Erhitzens dient eine etwa 20 *cm* lange Schieberpinzette, deren Enden so eingebogen sind, daß sie die Röhrchen allseitig gut umfassen.

Handzentrifuge. Für die Ausnahmefälle, bei denen das Gold sehr fein zerteilt zurückbleibt und nicht rasch genug zu Boden sinkt, wie dies bei sehr goldarmen und zinnhaltigen Proben mitunter vorkommt, ist eine gewöhnliche Laboratoriumszentrifuge von großem Nutzen.

Ausführung einer Goldbestimmung.

Die Form der zu untersuchenden Probe ist belanglos. Gröbere Stücke können vorher auf dem Amboß plattgeschlagen werden. Auf alle Fälle müssen die eingewogenen Proben vollkommen blank und frei von Fett und Staub sein. Die Einwage muß so bemessen werden, daß die mutmaßliche Menge des zurückbleibenden Goldes noch mit genügender Genauigkeit gewogen werden kann. Im allgemeinen wird man mit der Hälfte bis einem Viertel der bisher üblichen Probemenge arbeiten.

Die zunächst in Betracht kommenden Legierungen enthalten außer Gold noch Kupfer, Silber, Zink, Nickel. Das Verfahren bei Anwesenheit von Palladium und insbesondere Zinn wird weiter unten gesondert behandelt werden. Die Goldbestimmung bei Gegenwart von Platin und der übrigen Platinmetalle soll noch näher studiert werden.

Zu den in den Schmelzröhrchen befindlichen Goldproben wird nun zunächst die erforderliche Menge des Quartierungsmetalls hinzugefügt. Während, wie bereits erwähnt, bei der Silberquartierung der Goldgehalt der Probe annähernd bekannt sein mußte, (z. B. durch die Strichmethode zu ermitteln), ist dies bei der Quartierung mit der Cadmium-Zinklegierung nicht in solchem Maße nötig. Es genügt, wenn man zur Goldlegierung

davon 4—9mal soviel zusetzt, als der vermutete Goldgehalt beträgt. Es können demnach die Schätzungsfehler bis 100% ausmachen.

Zur Bewerkstelligung der Quartierung wird das mit den Metallen beschickte Röhrchen in das oben genannte Stativ mit Kugelgelenk eingespannt und so gestellt, daß das Gaseinleitungsrohr zunächst bis fast an die am Boden befindliche Probe heranreicht. Sodann wird ein mäßiger Wasserstoffstrom durchgeleitet. Nachdem in etwa einer Minute die Luft verdrängt worden ist, wird das Schmelzröhrchen etwas gesenkt, so daß die Mündung des Einleitungsröhrchens mehrere Zentimeter vom Boden absteht.

Man schmelzt nun mittels einer kleinen nichtleuchtenden Stichflamme eines Mikrobrenners. Während des Schmelzvorganges wird das Röhrchen durch Beklopfen mit einem harten Gegenstand kleinen Erschütterungen ausgesetzt, wodurch eine schnelle und innigere Vereinigung der Metalle bewirkt wird. Sobald sich ein fast kugelförmiger Regulus gebildet hat, entfernt man die Flamme und beläßt den Wasserstoffstrom noch etwa ½ Minute. Sodann stellt man das Röhrchen in eine der Bohrungen des niederen Aluminiumblocks, ohne Rücksicht darauf, ob das Rohr schon abgekühlt ist, da ein Springen des Glases nicht zu befürchten ist. Die Scheidung erfolgt nun in der Weise, daß man mittels einer Pipette ¼ bis ½ *ccm* einer mit dem gleichen Volumen Wasser vermischten Salpetersäure tropfenweise hinzufügt. Zur raschen Vertreibung der hierbei entstehenden salpetrigen Säure, ist es angezeigt, die Salpetersäure in heißem Zustande zu verwenden. Diese Operation führt man unmittelbar unter dem bereits erwähnten Absaugtrichter aus, welcher die lästigen Gase durch die Pumpe entführt.

Die Röhrchen werden nun in dem Block etwa 20 Minuten bis auf etwa 120° (Temperatur im Innern des Blockes!) erwärmt. Die Legierung zerfällt während des Lösungsvorganges und hinterläßt das Gold meist in Form eines braunen Schwämmchens oder dunklen Netzwerkes. Bei mäßiger Quartierung erscheint das zurückgebliebene Gold oft als schalenförmiges gelbbraunes Gebilde.

Nun wird die über dem Gold stehende Flüssigkeit mit der schon erwähnten Pipette bis auf einen kleinen Rest sorgfältig abgesaugt und der Rückstand neuerlich mit Salpetersäure versetzt. Man verwendet hierzu ungefähr ¼ *ccm* konzentrierte Säure, die sich durch den zurückgebliebenen Flüssigkeitsrest ohnehin auf das erforderliche Maß verdünnt. Man wiederholt diesen Vorgang nach etwa 10 Minuten langem Erhitzen noch einmal. Hierbei ist die abgezogene Flüssigkeit stets genau zu betrachten. Angetroffene mitgesaugte Goldteilchen müssen wieder ins Röhrchen zurückgebracht werden.

Die Probe ist durch die dreimalige Behandlung mit starker Salpeter-

säure von den unedlen Metallen und dem etwa vorhandenen Silber befreit. Der Rückstand stellt reines Gold dar, in welchem bei genauer chemischer Analyse noch ein kleiner Rückhalt von Silber, gegebenenfalls auch Kupfer nachgewiesen werden kann. Diese Verunreinigung ist bei der neuen Cadmium-Zinkquartierung wesentlich geringer als bei der Quartierung mit Silber und beeinflußt das Resultat kaum in nennenswerter Weise. Die Ursache des besseren Aufschlusses mag, wie bereits bemerkt, in dem stärkeren Zerfall der Legierung infolge der Anwesenheit des Zinks liegen.

Um das zurückgebliebene Gold reinzuwaschen, wird die darüberstehende, saure Lösung mittels der Pipette abgesaugt und durch reines, heißes Wasser ersetzt. Dieses wird abermals abgezogen und so fort, bis nach etwa 6—8maligem Aussaugen sämtliche Salze aus dem Röhrchen enfernt sind. Sodann wird das Röhrchen in den Heizblock eingestellt, welcher inzwischen auf ungefähr 100° erwärmt worden ist.

Das Trocknen im Block geht in wenigen Minuten vor sich, falls beim letzten Absaugen die Flüssigkeit weitgehend entfernt worden ist (Anwendung der Pipette mit der ganz feinen Spitze).

Um sich von der erfolgten Trocknung zu überzeugen, stülpt man über die Röhrchenmündungen ein kaltes Uhrglas, das sich an den betreffenden Stellen sogleich mit einem leicht wahrnehmbaren Kondensat beschlägt so lange die Verdunstung noch im Gang ist.

Bezüglich der Technik des Absaugens wäre noch zu bemerken, daß man am besten so vorgeht, daß man das Röhrchen mit der linken Hand in schräger Stellung hält, während man mit der Pipette längs der nach oben gerichteten Röhrchenwand bis nahezu an den Boden rückt. Man saugt sodann langsam mit dem Munde ab. Zur Entfernung der Hauptmenge der Flüssigkeit bedient man sich des Absaugröhrchens mit der gröberen Spitze und saugt nicht ganz bis zum Boden ab, während man den Rest mit einem sehr spitz zulaufenden Röhrchen absaugt.

Liegt das Gold in besonders fein zerteiltem Zustand vor, wie dies bei sehr goldarmen und oft auch bei zinnhaltigen Proben vorkommt, so ist die Anwendung einer Zentrifuge geboten, durch welche der schwebende Goldstaub sehr bald zum Sedimentieren gebracht werden kann. Um das Gold in solchen Fällen rein waschen zu können, muß das am Boden liegende Goldpulver nach dem Zusatz der Waschflüssigkeit mittels eines Drahtes oder Glasstäbchens vor dem Zentrifugieren jedesmal aufgerührt werden.

Nach erfolgter Trocknung des Röhrchens mit dem gewaschenen Feingold wird das letztere fast bis zur Rotglut erhitzt. Zu diesem Zwecke wird das Röhrchen mit der Schieberpinzette (s. o.) angefaßt, aus dem Heizblock gehoben und mit dem unteren Teil kurze Zeit in die klein-

gedrehte Flamme eines Bunsenbrenners gehalten. Um dabei einerseits ein Ankleben des Goldes zu verhindern und andererseits ein Zusammenbacken der oft losen Goldpartikelchen zu bewirken, wird während des Erhitzens das Röhrchen durch Beklopfen mittels eines harten Gegenstandes leicht erschüttert.

In den Fällen, wo das Gold in Form eines Pulvers oder nicht zusammenhängenden Netzwerkes vorliegt, fügt man einige *mg* reinsten Salmiaks hinzu und verflüchtigt diesen wieder aus dem Röhrchen durch starkes Erhitzen. Durch das Abrauchen mit dem Ammonsalz wird ein Zusammenballen der losen Goldteilchen bewirkt, ohne daß irgend eine nachweisbare Beeinflussung des Goldes stattfindet. Sollte noch ein Ankleben an die Gefäßwandungen beobachtet werden, so lockert man die betreffenden Teile mittels eines Drahtes auf und erhitzt nochmals unter ständigem Beklopfen.

Zur raschen Abkühlung stellt man die Röhrchen in den bereits oben beschriebenen Aluminiumblock.

Um endlich das Gold zur Wägung zu bringen, kann man zwei verschiedene Wege einschlagen. Am einfachsten ist es, das im Röhrchen befindliche Gold in ein austariertes Wägeschälchen zu schütten und zu wägen. Man kann aber auch das Röhrchen samt dem Golde wägen und es nach Entfernung des Goldes zurückwägen. Diese Art der Ermittelung des Goldes ist jedoch nicht so genau wie die direkte Wägung, die außerdem noch den Vorteil der Zeitersparnis hat, da die Wägung stets in demselben Schälchen vorgenommen wird.

Die Goldbestimmung in Legierungen bei Anwesenheit von Palladium und Zinn.

Während die Anwesenheit von Palladium die Goldbestimmung nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren nicht wesentlich erschwert, war es bei Gegenwart von Zinn zunächst nicht möglich, die Trennung des nach der Behandlung mit Salpetersäure zurückgebliebenen Goldes von der gleichzeitig gebildeten unlöslichen Metazinnsäure fehlerlos durchzuführen.

Die Goldbestimmung bei Anwesenheit von Palladium.

Da das Palladium etwas schwerer löslich ist als das Silber, dauert der Lösungsvorgang im Röhrchen in der Regel länger wie gewöhnlich. Wenn auch die Hauptmenge des Palladiums bereits bei der ersten Säurebehandlung in Lösung geht, werden noch erhebliche Mengen bis zu der in diesem Falle notwendigen dritten Behandlung zurückgehalten. Bei Anwesenheit von mehr als 20% Palladium ist manchmal eine nochmalige Quartierung mit Cadmium-Zink nötig, um auch die letzten Spuren desselben herauszuholen.

Das Verfahren bei zinnhaltigen Goldlegierungen.

Was die Behandlung der zinnhaltigen Goldlegierungen betrifft, so ist vor allem zu berücksichtigen, daß bei Anwesenheit größerer Zinnmengen, z. B. über 10%, der Zusatz an Quartierungsmetall gegenüber den gewöhnlichen Proben wesentlich geringer sein muß. Durch das Zinn findet nämlich bei der Säurebehandlung an sich schon eine mehr oder minder feine Zerteilung des Goldes statt, die sich bei Vorwalten des Zinns so weitgehend steigern kann, daß das Gold in kolloider Form mit der entstandenen Zinnsäure als stabile Adsorptionsverbindung (Cassiusscher Goldpurpur) erscheint.

Solange der Zinngehalt unter etwa 30% bleibt, kann man der allzufeinen Goldzerteilung dadurch begegnen, daß man die sonst übliche Menge an Quartierungsmetall entsprechend herabsetzt, z. B. auf das Einfache bis Doppelte des angenommenen Goldgehaltes. Bei größerem Zinngehalt ist eine Quartierung zwecklos. In diesem und allen den Fällen, bei welchen das Gold in feinster Zerteilung zurückbleibt, kann man in nachstehender Weise verfahren. Nach dem Absetzen der Suspension, das nötigenfalls durch Zentrifugieren beschleunigt werden muß, wird die überstehende Säure vorsichtig abgezogen und durch Wasser ersetzt, dem eine geringe Menge Ammoniumnitrat hinzugefügt wurde. Das Ammonnitrat hat als Elektrolyt die Aufgabe, die Bildung einer kolloiden Lösung beim weiteren Waschen zu verhindern. Auch beim Waschen bedient man sich vorteilhaft einer Zentrifuge. Nach jedem Zusatz frischer Waschflüssigkeit wird das am Boden befindliche Pulver mittels eines dünnen Glasstabes aufgerührt. Dieser bleibt bis zu Beendigung des Waschprozesses im Röhrchen und wird schließlich abgespült.

Hat man nun das mit der Metazinnsäure vermengte Gold auf eine der angegebenen Arten gründlich gewaschen, was bei 6—7maligem Wechsel der Waschflüssigkeit zumeist der Fall ist, so kommt es nun darauf an, das Gold von seiner Beimengung zu befreien.

Die Annahme, daß sich die Zinnsäure infolge ihres dem Golde gegenüber geringen spezifischen Gewichtes bei längerem Waschen durch einfaches Wegspülen entfernen ließe, erwies sich als irrig, da selbst bei sehr geringem Zinngehalt kein zinnfreies Gold erhalten werden konnte. Die Trennung der Zinnsäure vom Gold durch schmelzende Alkalihydroxyde kam wegen der schwierigen Wahl der Schmelzgefäße nicht in Frage.

Ein bequemes und einfaches Mittel, die Zinnsäure rasch und quantitativ vom Golde zu trennen, ergab sich durch die Verwertung der bekannten Eigenschaft der Zinnsäure, sich beim Erhitzen mit Ammonchlorid in das leichtflüchtige Zinntetrachlorid zu verwandeln.

Einschlägige Versuche ergaben die Gewißheit, daß einerseits der eben genannte Prozeß quantitativ verläuft und andererseits bei gleichzeitiger Anwesenheit von Gold auch in feinst verteilter Form keinerlei Gewichtsänderung desselben stattfindet.

Um nun das gewaschene Gold-Zinnsäuregemisch zinnfrei zu machen, wird es zunächst im Heizblock getrocknet und, falls beim Waschen Ammonnitrat zugesetzt wurde (s. o.), von den Resten desselben durch Abrauchen befreit. Sodann erfolgt der Zusatz von chemisch reinem, vor allem rückstandsfreien Ammoniumchlorid. Die Menge des Zusatzes richtet sich nach der Größe des Zinngehaltes und muß auf jeden Fall im Überschuß gegenüber dem letzteren vorhanden sein. Da jedoch der Zinngehalt zumeist sehr gering ist, genügen bei kleineren Probemengen etliche Hundertstel *g* Salmiak. Ein stärkerer Überschuß kann natürlicherweise keinesfalls von Nachteil sein.

Nach der Beschickung mit dem Ammonsalz wird das Röhrchen mit der bereits erwähnten Schieberpinzette angefaßt und zunächst vorsichtig mit kleiner Flamme erhitzt. Nach Beginn der Zersetzung des Ammonchlorids wird bei etwas größerer Flamme das ganze Röhrchen so lange erhitzt, bis auch das an den weniger heißen Teilen sublimierte Salz sich verflüchtigt hat. Die noch heißen Röhrchen kommen zur raschen Abkühlung in den schon erwähnten Aluminiumkühlblock, in dessen Bohrungen sie gut hineinpassen und aus denen sie nur wenige *mm* herausragen.

Nach Beendigung des Abkühlungsprozesses, welcher nur einige Minuten beansprucht, wird das Gold zur Wägung gebracht.

Bei Anwesenheit größerer Zinnmengen ist es angezeigt, das Abrauchen mit Ammonchlorid einigemal zu wiederholen.

Das Abrauchen mit Salmiak empfiehlt sich auch, wie schon oben betont, um pulverförmig zurückgebliebenes und unzusammenhängendes Gold in kompakte Form zu bringen.

Aus der nachstehenden Zusammenstellung der Versuchsergebnisse ist ersichtlich, daß die Goldbestimmung nach dem angegebenen Verfahren mindestens ebenso genau ist wie eine mittels des umständlichen und theoretisch nicht verlustfreien Treibprozesses ausgeführte Analyse. Als besonderer Vorteil der mitgeteilten Methode sei die große Ersparnis an Zeit und Material hervorgehoben.

Da neben der Bestimmung des Goldes in Legierungen gegebenenfalls auch die Feststellung der Silbermenge erwünscht ist, hat der Verfasser ein einfaches Verfahren ausgearbeitet, das auf der quantitativen Ausfällung des Silbers mittels eines Kupferstäbchens in engen Röhrchen beruht. Eine ausführliche Darstellung der betreffenden Methode soll demnächst mitgeteilt werden.

Tabelle I.

	Einwage *g*	Auswage *g*	Feingehalt in 1000 Teilen	Anmerkung
I	0,0842	$0,0492_6$	585	Die Legierung stammt aus der Scheideanstalt L. Rössler (Wien) und besitzt einen Feingehalt von 585‰; die Reinheitsprüfung des zurückgebliebenen Goldkornes ergab 999,4‰ Au.
	0,1021	$0,0596_1$	584	
	0,0756	$0,0442_3$	585	
	0,0921	$0,0538_8$	585	
	0,0638	$0,0373_2$	585	
II	0,0763	$0,0437_9$	574	Die Legierung (Weißgold) stammt aus der Scheideanstalt von Ing. M. Lüftner (Graz); angeblicher Goldgehalt 573‰.
	0,0843	$0,0483_0$	573	
	0,1123	$0,0643_5$	573	
	0,1035	$0,0591_0$	573	
	0,0875	$0,0501_3$	573	
III	0,1134	$0,0647_5$	571	Die Probe (Weißgold) wurde vom Punzierungsamt in Graz (Vorstand Hofrat A. Hackl) zur Verfügung gestellt und hatte einen Gehalt von 571‰.
	0,0856	$0,0487_9$	570	
	0,0932	$0,0532_1$	571	
	0,0858	$0,0490_0$	571	
	0,0708	$0,0404_3$	571	
IV	0,1213	$0,0650_2$	536	Die Probe (sog. „Feilung“) enthielt außer Gold noch Cu, Zn, Ni und stammte gleichfalls aus dem Punzierungsamt Graz. Goldgehalt 535‰.
	0,0856	$0,0458_8$	536	
	0,0934	$0,0500_6$	536	
	0,0658	$0,0352_0$	535	
	0,0834	$0,0447_0$	536	
V	0,0742	$0,0681_1$	918	Die Legierung hatte einen angeblichen Goldgehalt von 917‰ und stammte aus der G. A. Scheidschen Affinerie (Wien).
	0,0631	$0,0579_2$	918	
	0,0941	$0,0863_8$	918	
	0,0823	$0,0755_5$	918	
	0,0913	$0,0838_1$	918	
VI	0,0932	$0,0894_7$	960	Herkunft der Legierung (Goldgehalt 960‰) wie oben.
	0,0854	$0,0819_8$	960	
	0,1082	$0,1038_7$	960	
	0,0734	$0,0705_3$	961	
	0,0852	$0,0838_8$	961	
VII	0,0821	$0,0820_2$	999,0	Rollengold aus einer Ofenprobe (Punzierungsamt Graz). Enthielt noch Silber. Das zurückgebliebene Feingold war silberfrei.
	0,1032	$0,1031_2$	999,2	
	0,0864	$0,0863_4$	999,3	
	0,0921	$0,0920_3$	999,2	
	0,0851	$0,0850_3$	999,1	

Tabelle II.

	Einwage g	Hinzugefügte Menge Pd %	Auswage g	Feingehalt ‰	Anmerkung
I	0,1213	0	$0,0714_5$	589	Weißgoldprobe mit einem angeblichen Feingehalt von 588‰. Im zurückgebliebenen Feingold wurden nur Spuren von Palladium gefunden.
	0,0875	2	$0,0514_5$	588	
	0,0756	4	$0,0444_5$	588	
	0,0931	6	$0,0547_4$	588	
	0,0821	8	$0,0482_8$	588	
II	0,0434	0	$0,0398_8$	919	Die Probe war 22karätiges silber- und kupferhaltiges Gold mit einem auf analytischem Wege ermittelten Feingehalt von 917‰.
	0,0651	2	$0,0597_6$	918	
	0,0731	4	$0,0671_0$	918	
	0,0456	6	$0,0418_0$	918	
	0,0583	8	$0,0535_0$	918	
III	0,0513	2	$0,0512_9$	999,8	Feingoldprobe (aus dem Treibofen). Analytisch ermittelter Goldgehalt 999,6‰.
	0,0614	4	$0,0613_7$	999,5	
	0,0584	6	$0,0583_8$	999,6	
	0,0721	8	$0,0721_2$	1000	
	0,0541	10	$0,0541_0$	1000	

Tabelle III.

	Einwage g	Hinzugefügte Menge Zinn %	Auswage g	Feingehalt ‰	Anmerkung
I	0,0607	0	0,0355	585	Die Legierung enthält noch Silber und Kupfer und hatte einen Feingehalt von 585‰.
	0,0457	2	0,0267	584	
	0,0530	4	0,0310	585	
	0,0653	6	0,0382	585	
	0,0616	8	0,0360	584	
	0,0461	10	0,0270	585	
II	0,0834	0,5	$0,0625_5$	750	Die Legierung war silber- und kupferhaltig und hatte einen nach dem Treibverfahren ermittelten Feingehalt von 750‰. Die Feingoldrückstände enthielten zum Teil noch Spuren von Silber und Zinn.
	0,0763	1	$0,0572_3$	751	
	0,0914	3	$0,0684_6$	749	
	0,1231	5	$0,0873_2$	750	
	0,0649	7	$0,0487_4$	751	
	0,0801	10	$0,0569_6$	751	

Potentiometrische Maßanalyse mit drei Elektrodenpaaren in Serienschaltung.

Von

Dr. L. Szebellédy und J. Jónás.

Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Kgl. Ung. Pázmány Péter-Universität, Budapest.
(Direktor: Prof. publ. ord. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 19. November 1935.]

Dem Zweck der potentiometrischen Maßanalyse haben in der Praxis am besten die Apparate mit Elektronenröhren entsprochen, bei welchen die Elektronenröhren die Rolle eines statischen Voltmeters spielen. Es wird dadurch ermöglicht, durch Beobachtung des Ausschlags des in den Anodenstromkreis der Elektronenröhre geschalteten empfindlichen Amperemeters den Gang der Titration kontinuierlich zu verfolgen, ebenso bequem, wie es der praktische Analytiker bei der klassischen visuellen Analyse gewohnt ist. Seitdem die potentiometrischen Titriereinrichtungen mit Elektronenröhren sich verbreitet haben, fabrikmäßig hergestellt werden und leicht anzuschaffen sind, haben sich auch die in der Praxis tätigen Laboratorien mit der potentiometrischen Maßanalyse befreundet. So wird in den analytischen Laboratorien der Praxis vom Nachwuchs neuerdings die Kenntnis der potentiometrischen Titrationen verlangt, welcher Umstand es notwendigerweise mit sich bringt, daß auch die für Lehrzwecke eingerichteten Laboratorien der Hochschulinstitute, die bisher ausschließlich die klassischen analytischen Methoden kultiviert haben, wenigstens einige charakteristische Aufgaben, die in den Kreis der Potentiometrie gehören, in ihren Aufgabenkreis einzufügen trachten.

Zu diesem Zweck müssen natürlich auch für didaktische Zwecke geeignete Meßeinrichtungen eingestellt werden. Kostspielige Instrumente kommen bei den heutigen schweren wirtschaftlichen Verhältnissen nicht in Frage.

Sehr geeignete Apparate können mit Hilfe des Institutsmechanikers, auf Grund des Goodeschen Schaltprinzips[1]) oder einer der neuerdings erschienenen Abänderungen desselben zusammengestellt werden. Diesen billigen Apparat können auch solche kleineren Laboratorien verwenden, bei denen potentiometrische Titrationen nur selten vorkommen und die Anschaffung der fabrikmäßig hergestellten teueren Apparate nicht wirtschaftlich wäre. Die Charakteristik der bei den potentiometrischen Meßeinrichtungen üblichen Elektronenröhren erfordert aber zur Messung des bei der Titration auftretenden Effektes die Anwendung eines Ampère-

[1]) K. H. Goode, Journ. Americ. Chem. Soc. **44**, 26 (1922); vergl. diese Ztschrft. **67**, 413 (1925/26).

meters im Anodenstromkreis, bei welchem dem Endausschlag des Zeigers ein Strom von 0,5 mA. entspricht. Dieses empfindliche Milliampèremeter ist eigentlich der kostspieligste Teil der Meßeinrichtungen, da bei den am Rundfunkmarkt anschaffbaren billigen Serieninstrumenten (z. B. Mavometer) dem Endausschlag des Zeigers bei maximaler Empfindlichkeit nur 2,5 bis 2,0 mA. entsprechen. Bei den Reduktions- und Oxydationstitrationen, bei denen in der Mehrzahl der Fälle der am Endpunkt der Titration beobachtete Potentialsprung einen hohen Wert zeigt, kann auch ein so billiges und wenig empfindliches Meßinstrument verwendet werden. Es können sogar solche Instrumente, eben wegen dieser Eigenschaften, geradezu empfohlen werden. Bedauerlicherweise beobachtet man aber sowohl bei alkali- und acidimetrischen Titrationen, als auch bei Fällungstitrationen an diesem billigen und wenig empfindlichen Instrument einen so kleinen Ausschlag, daß beim Äquivalenzpunkt der Reaktion, bei Anwendung des kritischen Tropfens der Meßlösung, der Potentialsprung nicht einmal 1—2 Skalenteile des Meßinstrumentes beträgt. Es muß nun noch berücksichtigt werden, daß die Fehlerquellen, mit denen die Anwendung von Elektronenröhren behaftet ist und die bei teureren und verwickelteren Einrichtungen vermieden sind, bei unserem einfachen und billigen, für didaktische Zwecke gebauten Apparat nicht vermieden werden können. Die Einwirkung dieser Faktoren verursacht ein langsames Wandern des Zeigers des Meßinstruments im Ruhezustand, welches während der Titration u. U. einen Wert entsprechend einem Skalenteil des Meßinstrumentes ausmachen kann. Deshalb kann dieses einfache und billige Gerät bei Titrationen, bei denen der Potentialsprung sehr klein ist, nicht ohne weiteres angewendet werden. Dieser Fehler kann dadurch, daß man zwei oder mehrere Elektronenröhren zur Beobachtung des Potentialunterschiedes benutzt, nicht behoben werden, denn die störenden Wirkungen der Fehlerfaktoren werden in demselben Maße vergrößert. Es ist daher die Einführung eines neuen Meßprinzips notwendig, welches durch einfache Mittel die Vergrößerung der zu beobachtenden Potentialänderung auf das Dreifache und somit die Beobachtung des vergrößerten Effektes auf einem billigen und wenig empfindlichen Meßinstrument ermöglicht.

Zur Vergrößerung der zu beobachtenden Potentialänderungen dient das auf Abb. 17 (S. 273) dargestellte Titriergefäß; diese Einrichtung ermöglicht es, die zu titrierende Lösung nach Zugabe eines jeden Anteils der Meßflüssigkeit durch einfaches Kippen des Titriergefäßes in drei voneinander isolierte Flüssigkeitsteile zu teilen, in welche je ein aus einer indifferenten und einer Indikator-Elektrode bestehendes Elektrodenpaar ragt.

Die Elektrodenpaare sind voneinander ganz unabhängig, sonst aber untereinander ganz gleich; durch Serienschaltung dieser Elektrodenpaare wird dann an das Gitter der Elektronenröhre unserer Meßeinrichtung

das Dreifache der ursprünglichen Spannung geschaltet, und es wird infolgedessen beim Endpunkt der Titration auch der Ausschlag des in den Anodenstromkreis geschalteten Meßinstrumentes das Dreifache sein.

Hierzu muß bemerkt werden, daß mittels des mit drei Elektrodenpaaren ausgerüsteten Titrierkolbens nur der infolge der geringen Empfindlichkeit unseres Meßinstrumentes auftretenden Schwierigkeit der Beobachtung abgeholfen, die von der Grundreaktion abhängende Schärfe des Potentialsprunges aber durch diese Meßmethode nicht verändert werden kann.

Im folgenden geben wir ein Beispiel zur Veranschaulichung der Anwendung des mit drei Elektrodenpaaren ausgerüsteten Titrierkolbens.

Abb. 17.

Zunächst beschreiben wir kurz eine auf Grund des Goodeschen Prinzips konstruierte Meßeinrichtung mit Elektronenröhre, deren Schaltungsschema aus Abb. 18 ersichtlich ist.

Der Heizfaden (K) der Elektronenröhren wird durch einen Akkumulator mit einer Spannung von 4 V unter Zwischenschaltung eines Widerstandes geheizt. Der Anodenstrom geht durch ein Milliamperemeter (G). Dieser Anodenstrom ist bei gleichbleibender Heiz-, Anoden- und Gittervorspannung konstant. Die Gittervorspannung (Eg) muß so gewählt werden, daß die Änderung des Anodenstromes der Änderung der Gitterspannung proportional ist, die Messung also am linearen Teil der Charakteristik der Röhre erfolgt. Wenn nun die zu messende Zelle (E_x) in den Gitterkreis geschaltet wird, dann wird durch Änderung der Spannung der Zelle auch der Anodenstrom verändert und die Änderung am Milliampèremeter (G) registriert. Da bei der potentiometrischen Titration die Änderungen der Spannung der zu messenden Zelle recht gering sind — sie liegen in der Größenordnung von etwa 0,1 V — werden auch die Änderungen des Anodenstromes nur einige Zehntel Milliampère ausmachen; zum Zweck einer genaueren Ablesbarkeit muß das Prinzip

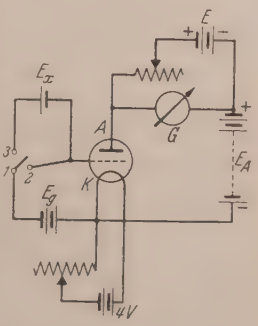


Abb. 18.

angewendet werden, den konstanten Teil des Anodenstromes mittels des durch einen Widerstand geschlossenen Stromes eines Trockenelementes (E) zu kompensieren und nur die durch die Änderung der Gitterspannung verursachten Änderungen des Anodenstromes dem Galvanometer zuzuzuleiten. Es kann hier als Milliampèremeter ein Mavometer ohne Shunt angewendet werden. Die Empfindlichkeit des Instrumentes beträgt so 2,5 mA. bei Endausschlag des Zeigers. Auf die durch E_x gekennzeichnete Stelle wird auf den einen Pol die Indikatorelektrode, auf den anderen Pol die indifferente Elektrode der in Serie geschalteten drei Elektrodenpaare des Titriergefäßes geschaltet.

In der einen Bohrung der die Seitenrohre des Titrierkolbens absperrenden Gummistopfen ist die je nach der Natur der Titration gewählte Indikatorelektrode (bei argentometrischer Titration z. B. ein Silberdraht), in der anderen eine Mikrochlorsilberelektrode als indifferente Elektrode untergebracht.

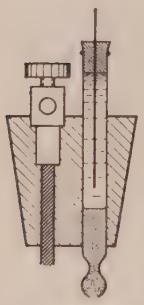


Abb. 19.

Die aus Abb. 19 ersichtliche Elektrode ist folgendermaßen konstruiert: Das Ende des 55 *mm* langen Glasrohres vom äußeren Durchmesser von 5 *mm* ist zu einer Capillare ausgezogen. In einer Entfernung von etwa 10 *mm* von dieser Öffnung ist das Rohr im selben Maße verengt. In die so entstandene Glasperle wird eine 5% Agar-Agar enthaltende 0,1 n-K_2SO_4-Lösung in heißem Zustand aufgesaugt, welche beim Erkalten zu einem Gel erstarrt und eine gut leitende Verbindung zwischen der zu titrierenden Lösung und der inneren Flüssigkeit der Mikroelektrode darstellt. Der andere Teil des Rohres wird mit 0,1 n-KCl-Lösung gefüllt. Dann wird das Rohr mit einem ganz kleinen Gummistopfen verschlossen, in dessen Bohrung schon vorher eine AgCl-Elektrode untergebracht wurde. Letztere wird folgendermaßen hergestellt: Ein 40 *mm* langer Silberdraht von 1 *mm* Stärke wird zunächst von der oberflächlich anhaftenden Oxydschicht durch Reiben mit Glaspapier befreit, sodann mit Salpetersäure auch chemisch gereinigt, in ein Bad von 2 n-Salzsäure getaucht und als Anode geschaltet, unter Anwendung einer Platinkathode, mit einer Stromdichte von 2 mA. pro *qcm* 1 Stunde lang elektrolysiert. Bei dieser Behandlung bildet sich auf dem Silberdraht eine dichte, gut haftende und zusammenhängende AgCl-Schicht; die so hergestellte Elektrode wird dann durch den kleinen Gummistopfen gezogen, mit welchem das offene Rohrende geschlossen wird. Die fertigen Mikrochlorsilberelektroden werden auch außer Gebrauch in einer 0,1 n-K_2SO_4-Lösung aufbewahrt, um die die Glasperle ausfüllende Agar-Agar-Gallerte vor der Austrocknung und somit vom Zugrundegehen zu bewahren.

Die aus den einzelnen Gummistopfen herausragenden Elektroden-

enden werden dann mit möglichst kurzen Drahtstücken in Serie geschaltet, nur von den beiden freien Elektroden läuft je ein längeres, weiches Kabel zur Meßeinrichtung, um das Meßgefäß während der Titration gut durchschütteln und hin- und herkippen zu können; oder aber es wird eine Schalttafel für acht Bananenstecker hergestellt, deren drei Leitungspaare dem Prinzip der Serienschaltung entsprechend zu den Elektrodenpaaren des Titrierkolbens laufen, das letzte Leitungspaar dagegen führt zur Meßeinrichtung.

In folgendem beschreiben wir den Gang einer mit dieser Einrichtung ausgeführten argentometrischen Chloridtitrierung.

Man läßt die zu untersuchende, Chlorid enthaltende Lösung aus einer Pipette auf den Boden des Kolbens fließen und ergänzt ihr Volumen mit destilliertem Wasser, bis das am tiefsten liegende Elektrodenpaar mit der Flüssigkeit nicht nur bedeckt ist, sondern das Flüssigkeitsniveau 1 *cm* über demselben steht. Hiernach wird das Gefäß auf die Seite gekippt und wieder aufgestellt, wodurch die seitlichen, nach unten gebogenen zwei anderen Rohre sich mit der zu messenden Flüssigkeit füllen; die Flüssigkeit fließt dann an der Glaswand ab, wodurch die gute Leitung zwischen den drei abgesonderten Flüssigkeitsteilen aufhört und die drei in Serie geschalteten Elektrodenpaare als drei voneinander unabhängige und in Serie geschaltete Galvanelemente wirken. Das auf den drei in Serie geschalteten Elektrodenpaaren sich bildende Potential stellt sich auf seinen konstanten Wert ein, welcher dem Dreifachen des auf einem Elektrodenpaar auftretenden Potentials gleich ist, sobald keine direkte, durch an der Glaswand anhaftende Flüssigkeit verursachte Leitung (Kurzschluß) mehr stattfindet. Um diesen Zustand möglichst bald herbeizuführen, wird die zu untersuchende Flüssigkeit mit 10—15 *ccm* destilliertem Alkohol versetzt. In diesem Fall verdünnt sich infolge des raschen Abfließens die an der Glaswand gebildete Flüssigkeitsschicht innerhalb einer Minute in solchem Maße, daß ihre Leitfähigkeit praktisch nicht mehr in Betracht kommt.

Es wurde versucht, die Glaswand mit geschmolzenem Paraffin zu überziehen, die Flüssigkeit fließt aber von der mit Paraffin überzogenen Glaswand auch nicht rascher ab als von der reinen Glaswand. Das Überziehen der Glaswand mit Paraffin wurde also unterlassen. Beim Beginn der Titration wird der auf dem Milliampèremeter abgelesene Anfangswert aufgezeichnet, dann werden nach jedem einzelnen Zusatz von 0.1 n-Silbernitratlösung durch Umkippen des Gefäßes die drei Flüssigkeitsteile vereinigt, die Flüssigkeit wird durch Schaukeln des Gefäßes durchgemischt und hiernach durch wiederholtes Kippen des Gefäßes wieder in drei Teile geteilt und das Milliampèremeter abgelesen. Das Messen wird nach Zugabe jeder einzelnen Portion der Meßflüssigkeit wiederholt, die Einstellung des Galvanometerzeigers auf einen konstanten

Tabelle I.

Abgemessen	Verbrauchte 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	Abgelesene Skalenteile am Mavometer								$\Delta \frac{\text{Skalenteile}}{0{,}1\ ccm}$	
		mit einem Elektrodenpaar			mit drei Elektrodenpaaren			mit einem Elektrodenpaaren	mit drei Elektrodenpaaren		
		I	II	III	I	II	III	Mittelwert		mit einem Elektrodenpaaren	mit drei Elektrodenpaaren
10 *ccm* etwa 0,1 n-NaCl-Lösung	0,00	9,0	7,9	7,2	13,2	11,0	9,9	8,0	11,4		
	9,00	10,4	8,0	8,0	17,0	14,8	13,1	8,8	15,0	0,0	0,1
	9,20	10,4	8,1	7,9	17,1	14,9	13,5	8,8	15,2	0,1	0,3
	9,40	10,6	8,2	7,8	17,9	15,6	13,9	8,9	15,8	0,0	0,4
	9,50	10,6	8,2	7,8	18,1	15,8	14,7	8,9	16,2	0,1	0,6
	9,60	10,9	8,4	7,7	19,0	16,4	14,9	9,0	16,8	0,2	1,0
	9,70	11,0	8,9	7,7	20,0	17,5	15,9	9,2	17,8	1,2	3,5
	9,80	12,6	10,0	8,6	24,0	21,0	19,0	10,4	21,3	0,3	1,5
	9,90	12,6	10,5	9,0	24,5	23,0	21,0	10,7	22,8	0,2	0,0
	10,00	12,9	—	9,2	25,0	23,5	21,0	10,9	22,8		
20 *ccm* etwa 0,1 n-NaCl-Lösung	0,00	8,0	9,0	—	15,0	12,0	—	8,5	13,5		
	19,00	13,9	9,9	3,1	20,5	16,4	8,0	9,0	15,0	0,2	0,3
	19,20	14,5	10,1	3,8	21,8	17,1	8,2	9,4	15,7	—	—
	19,30	—	—	4,1	—	—	9,0	—	—	0,2	0,6
	19,40	14,6	10,1	4,9	22,1	17,8	10,6	9,8	16,8	0,5	1,9
	19,50	15,0	10,1	5,9	24,0	19,0	13,2	10,3	18,7	0,9	2,7
	19,60	15,8	10,9	6,7	26,1	22,1	16,0	11,1	21,4	0,2	1,1
	19,70	15,9	11,1	6,9	26,8	23,5	17,1	11,3	22,5	0,1	0,5
	19,80	16,0	11,0	7,1	27,3	23,9	17,7	11,4	23,0	0,0	0,1
	19,90	—	11,0	—	—	24,0	—	—	—		

Tabelle II.

Abgemessen	Verbrauchte 0,1n-$AgNO_3$-Lösung	Galvanometer-Ausschlag in Millivolt									Mittelwert			$\Delta \frac{\text{Millivolt}}{0{,}1\ ccm}$		
		mit einem Elektrodenpaar			mit zwei Elektrodenpaaren			mit drei Elektrodenpaaren			mit einem	mit zwei	mit drei	mit einem	mit zwei	mit drei
	ccm	I	II	III	I	II	III	I	II	III	Elektrodenpaaren			Elektrodenpaaren		
10 *ccm* etwa 0,1 n-NaCl-Lösung	9,00	170	95	90	280			500	270	260						
	9,20	181	170	160	320	305	305	530	480	455	170	310	488			
	9,40	189	182	175	358	340	355	550	520	525	182	344	532	5	17	22
	9,50	200	182	185	381	342	350	590	525	535	189	358	550	7	14	18
	9,60	210	200	200	400	365	382	620	570	560	203	372	583	14	14	33
	9,70	230	210	225	420	405	435	640	610	660	221	420	636	18	48	53
	9,80	275	260	285	520	500	540	780	760	820	273	520	787	52	100	151
	9,90	310	300	300	590	570	580	880	865	880	303	580	873	30	60	86
	10,00	—	321	—	—	620	—	—	910	—	—	—	—			
20 *ccm* etwa 0,1 n-NaCl-Lösung	0,00	75	80	79	142	160	160	220	250	245	81	154	238			
	19,00	160	195	175	310	345	339	485	535	520	176	331	513			
	19,20	165	195	179	320	385	351	519	560	530	180	352	537	2	10	12
	19,30	181	212	195	355	402	385	540	600	580	196	381	573	16	29	36
	19,40	200	230	210	380	410	402	570	610	601	213	397	594	17	16	21
	19,50	210	235	230	420	445	455	620	665	685	223	440	657	15	43	63
	19,60	255	295	280	495	575	560	750	850	830	276	543	810	48	103	153
	19,70	285	322	300	560	630	590	870	910	885	303	593	888	27	50	78
	19,80	310	340	315	620	655	599	930	970	950	322	625	950	19	32	62
	19,90			320			610			960						

Wert abgewartet und die erhaltenen Werte werden aufgezeichnet. Dieses Vorgehen wird auch nach Erreichen des Äquivalenzpunktes der Titration noch mit einigen *ccm* fortgesetzt.

Aus der Tabelle I (S. 276) ist ersichtlich, daß die argentometrische Titration des Chlorid-Ions mit dem einfachen Apparat unter Anwendung nur eines Elektrodenpaares praktisch nicht ausführbar ist, da der Potentialsprung am Endpunkt der Titration auf dem Mavometer nur einen Ausschlag von einem Skalenteil verursacht, wogegen beim Arbeiten mit drei Elektrodenpaaren ein Ausschlag von drei bis vier Skalenteilen des Mavometerzeigers den Endpunkt der Titration anzeigt, demnach ist also auch eine visuelle Titration ausführbar.

In der folgenden Versuchsreihe wurde zwecks Kontrolle der Methode ein Ionometer nach Szonntagh verwendet[1]), bei dem eine geistreiche Schaltung die unmittelbare Ablesung der auf das Gitter und die Kathode der Elektronenröhre geschalteten Spannung in Millivolt ermöglicht.

Tab. II (S. 277) faßt die bei diesen Messungen erhaltenen Werte zusammen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. W. Dehio.

Optische Methoden. Eine eingehende Arbeit über die Methodik der photoelektrischen Analyse mit Wechsellicht haben F. Müller und W. Dürichen[2]) veröffentlicht. Die einfache direkte galvanometrische Messung der entstehenden Photoströme ist bei objektiven Messungen der Lichtintensitäten nur unter großen Vorsichtsmaßregeln mit sehr empfindlichen und teueren Galvanometern möglich, wenn die Lichtintensität sehr gering wird. Dies gilt beispielsweise bei lichtelektrischen Titrationen bei streng monochromatischem Licht zwecks Erzielung größtmöglicher Empfindlichkeit oder bei Trübungsmessungen, wenn für sehr geringe Trübungen nur sehr kleine Photostromänderungen gegenüber der ungetrübten Lösung erhalten werden. In diesen Fällen muß grundsätzlich mit möglichst kleinen Lichtintensitäten gearbeitet werden, damit die durch Färbung oder Trübung eintretende Intensitätsänderung und damit die ihr proportionale Photostrom-Änderung möglichst groß wird. Eine Verstärkung des Photostroms ist ferner beispielsweise für die Betätigung von Relais oder von Registrierinstrumenten des öfteren erwünscht. Eine mehr als einstufige Gleichstromverstärkung kann im allgemeinen wegen der gleichzeitig erfolgenden Mitverstärkung von

[1]) Hersteller: Firma Dr. A. Veit, Budapest VII., Wesselényistr. 32. — [2]) Chem. Fabrik **8**, 267 (1935).

Störungen nicht angewendet werden. Wechselströme lassen sich dagegen in viel weitgehenderem Maße verstärken. Es ist daher erforderlich, den Photogleichstrom zunächst durch Zerhacken des die Photozelle treffenden Lichtstrahls, beispielsweise mittels einer rotierenden Lochscheibe, in Wechselstrom umzuwandeln. Der so entstehende Wechselstrom kann dann in gewünschtem Maße verstärkt werden.

Die Gesamtanordnung eines mit Netzanschluß betriebenen Verstärkers, der mit nur zwei Stufen bei großer Konstanz einen hohen Verstärkungsgrad erhalten läßt und eine neuartige Gleichrichtung im Ausgangskreis enthält, ist in Abb. 20 dargestellt. Das von der Lichtquelle L ausgehende Lichtbündel wird nach Passieren des Kondensators K_1, des Untersuchungsgefäßes U und des Kondensators K_2 von der rotierenden Lochscheibe S zerhackt. Das entstehende Wechsellicht trifft auf die Photozelle P. Die Intensität der Lichtquelle kann durch den Regelwiderstand R in weiten Grenzen verändert werden. Die Lochscheibe aus schwarz gefärbtem Messing weist 20 Löcher auf und sitzt

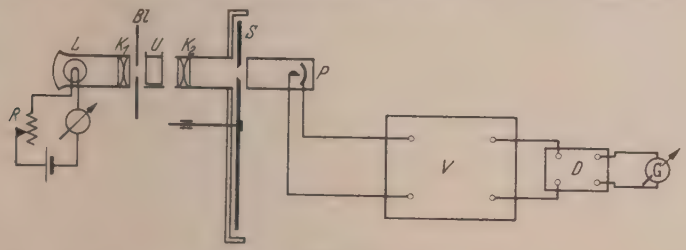


Abb. 20.

auf der Welle eines Synchromotors mit 1500 U/min. Der entstehende Photowechselstrom wird nach seiner Verstärkung in V durch D gleichgerichtet und in G gemessen. Die gesamte optische Anordnung ist stabil und möglichst lichtdicht zusammengebaut.

In bezug auf die Einzelheiten der Verstärkung und Gleichrichtung sowie des Meßgerätes sei auf das Original verwiesen.

Mit diesem Gerät können photoelektrische Analysen mit sehr großer Genauigkeit ausgeführt werden. Beispielsweise ergaben Trübungen, die visuell selbst im abgebeugten Licht kaum erfaßbar waren, bei Verwendung von entsprechend starken Lichtquellen (Bogen- oder Punktlichtlampen) Ausschläge von 30 Skalenteilen bei einem Instrument von 0.2 Milliampère Vollausschlag. Zahlreiche andere Anwendungsgebiete sind z. B. Messungen sehr geringer Reflexionsunterschiede von Metallschichten, die Untersuchung von Färbungen, z. B. in der Colorimetrie und der Maßanalyse, Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration u. a. m.

Bei der Verstärkung der Photoströme von Sperrschichtzellen verwendet man im Eingang eine transformatorische Ankopplung. Trotz der Verluste durch die relativ hohe Kapazität der Zellen kann auch hier ein sehr hoher Verstärkungsgrad erzielt werden. Weitere Einzelheiten über die elegante Versuchsmethodik sind in der Originalarbeit einzusehen.

Den photoelektrischen Trübungsmesser von L. V. Wilcox[1]) haben E. T. Bartholomew und E. C. Raby[2]) für die Bestimmung von Blausäure in Lösungen verwendet. Bei dem Gerät wurde nur die Abänderung getroffen, daß zur Entnahme eines gleichbleibenden Stromes keine Trockenzelle, sondern eine Akkumulatorenbatterie diente. Die Ausfällung des Silbercyanids erfolgte durch Zugabe von eingestellter Silbernitratlösung, worauf die Stärke der Trübung bis herab zu 0,00054 *mg* Cyanid einwandfrei bestimmt werden konnte. Dabei ist es gleich, ob die Ausgangslösung klar oder bereits getrübt ist.

Einen Überblick über die Entwicklung der chemischen Spektralanalyse von 1860 bis 1935 haben Walther Gerlach, Else Riedl und W. Rollwagen[3]) gegeben. Es kann auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Auf eine neue tragbare Analysenlampe für die Luminescenzanalyse, die an Stelle der flüssigen Quecksilberelektroden mit festen aktivierten Metallelektroden ausgerüstet ist, hat A. Karsten[4]) aufmerksam gemacht. Als Baustoff für diese dient an Stelle von Quarzglas Dunkel-Uviolglas von stärkster Absorptionsfähigkeit für sichtbares und hohem Durchlässigkeitsvermögen für ultraviolettes Licht. Die Lampe wird durch eine einfache Schalterdrehung eingeschaltet und ist sofort gebrauchsfertig: sie besteht aus einem langgestreckten Brennerrohr, das in einer als Lichtschutz dienenden halbkugelförmigen Kappe montiert ist; man kann also die Lampe leicht über das zu bestrahlende Objekt stülpen. Die Metallkappe weist zwei Öffnungen auf; durch die eine kann der zu prüfende Stoff visuell beobachtet, durch die andere photographiert werden. Das Gerät läßt sich beliebig an Gleich- oder Wechselstrom von 220 Volt anschließen. Für quantitative Luminescenzbestimmungen wird der Schwärzungsgrad photographischer Schichten oder die Erregung einer Photozelle gemessen. H. Brückner.

Eine schwankungsfreie Erhitzungsvorrichtung wird von J. G. Nagatkin[5]) vorgeschlagen. Man stellt ein Pulverglas gewünschter Größe, dessen Boden abgesprengt ist, mit der breiten Halsöffnung auf einen Dreifuß und legt einen Asbestring zwischen den Metallrand und das Glas. In dieses Glas, welches als Luftmantel dient, stellt man wieder auf einen Asbestring einen niedrigen Dreifuß, legt darauf ein Asbestdrahtnetz und ein Becherglas von zum Luftmantel passender Höhe, das mit einer passenden Flüssigkeit gefüllt wird und als Bad dient; in dieses stellt man das zu erhitzende Gefäß. Dann schließt man oben den Luftmantel durch einen Asbestring mit kleinen Luftöffnungen ab und erwärmt den Apparat mit der Mikroflamme des Bunsenbrenners, der durch den Flaschenhals hindurch reicht. Als Flüssigkeit kann man für Temperaturen bis zu 60° Wasser verwenden, für höhere schlägt

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 167 (1934); vergl. diese Ztschrft. **102**, 38 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 68 (1935). — [3]) Metallwirtsch. Metallwissensch. Metalltechn. **14**, 125 (1935). — [4]) Fettchem. Umschau **42**, 80 (1935); vergl. ferner Zement **24**, 158 (1935). — [5]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 1036 (1934).

Nagatkin Schwefelsäure (D 1,5—1,8) vor. Ein solcher Apparat läßt sich bequem im Laboratorium herstellen, ist leicht transportabel und nimmt nicht viel Raum auf dem Arbeitstisch ein. W. Dehio.

Zur Bestimmung von Beimengungen in Metallen auf röntgenographischem Wege haben W. I. Archarow und P. N. Scharoiko[1]) Versuche mit Kupfermetall ausgeführt, dem sie Kupferoxydul in verschiedenen Mengen zusetzten. Die für Kupferoxydul charakteristische Linie (111) war bei einem Zusatz von 0,5% nur noch als Schatten zu sehen und blieb bei geringeren Zusätzen unsichtbar. Bei höheren Zusätzen trat sie jedoch um so intensiver auf, je höher der Zusatz war, so daß es wohl möglich erscheint, aus der Intensität der Linien die Höhe von Beimischungen mit annähernder Genauigkeit auch im Betriebslaboratorium festzustellen. Noch sicherer ist die Feststellung durch mikrophotographische Aufnahmen der Röntgenogramme, da dann die Abweichungen von den Hauptlinien der Metalle genauer sichtbar werden. Die verwendete Apparatur war dabei folgende:

1. Ein Röntgenapparat von Siemens, 2. eine Müllersche Röhre mit kupferner Antikathode, 3. Spannung 40 Kilo-Volt, 4. Stromstärke 15 Milli-Ampère, 5. Kammer nach Debye, TFTI., 6. Entfernung des Fokus der Röhre vom Objekt 140 *mm*, 7. Maße der Spalte a) 0,2 .1,5 *mm*, b) 2.0 .0,6 *mm*, 8. Durchmesser der Trommel mit dem Photofilm 45,7 *mm*, 9. Photofilm von einer Empfindlichkeit H u. D 220, Emulsion Nr. 391, 10. Expositionsdauer 5 Stunden, 11. Entwickler: Methol 2,3 *g*, Natriumsulfat 200 *g*, Hydrochinon 9,3 *g*, krystallisiertes Natriumcarbonat 150 *g*, Kaliumbromid 6,0 *g*, Wasser 1000 *ccm*. W. Dehio.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

L. Fresenius. P. Haas. W. Dehio.

Literatur. A. A. Benedetti-Pichler und W. F. Spikes. Introduction to the microtechnique of inorganic qualitative Analysis. 180 Seiten, Verlag Microchemical Service, Douglaston, N. Y.[2]), 1935. Preis geb. $ 3.—.

Dieses F. Emich gewidmete und aus seiner Schule hervorgegangene Buch bringt eine Darstellung aller Arbeitsverfahren, die zur Zeit für die qualitative Mikroanalyse in Frage kommen. Der Stoff ist in drei Abschnitte eingeteilt: das Mikroskop, Beschreibung der Mikrotechnik in der qualitativen anorganischen Analyse, Analysenschema für die wichtigsten Kationen. Ein großes Maß von eigenen Erfahrungen und von Unterrichtspraxis hat es den Verfassern ermöglicht, ein äußerst anschauliches und lehrreiches Buch zu schaffen, das trotz der verhältnismäßig reichen sonstigen mikrochemischen Literatur allen, die sich in die mikrochemische Arbeitsweise einarbeiten wollen, warm empfohlen

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 1040 (1934). — [2]) Vertreter für Europa: Verlag von Emil Haim & Co., Wien.

werden kann. Das beigegebene sorgfältig ausgearbeitete Analysenschema wird sicherlich dazu beitragen, die Anwendung des mikrochemischen Arbeitens erheblich zu fördern. Besonders erwähnt seien noch die sehr anschaulichen Abbildungen. L. Fresenius.

Anorganische Mikrochemie. Qualitative Analyse. In einem qualitativen Mikroanalysengang ohne Sulfide trennt E. M. Gerstenzang[1]) die Niederschläge fast nur durch Handzentrifuge ab, verwendet 1, 4 und 10 *ccm*-Reagensröhrchen sowie 5 *ccm*- und 10 *ccm*-Mikrobecher. I. Gruppe: Übliche HCl-Gruppe. II., III. und IV. Gruppe: Man fällt Hg, Bi, Cu, Cd, Pb, Ni, Mn, Co, Fe, Ca, Sr, Ba, Mg durch Kochen mit H_2O_2, Zusatz von K_2CO_3, KOH und Brom aus. (Einzelheiten im Original.) Nach Ansäuern mit Salzsäure wird aus der überstehenden Flüssigkeit der Fällungen von Gruppe II—IV eine V. Gruppe durch NH_4OH gefällt: Sb, Sn, Al. In Gruppe VI wird Zn mit K_4FeCy_6, Cr nach Oxydation mit H_2O_2 als CrO_4'' und As durch Reduktion mit Cu-Folie nachgewiesen. Gruppe VII: Alkalien.

A. A. Benedetti-Pichler und W. F. Spikes jun.[2]) versuchten, die Grenzverhältnisse des bekannten Nachweises von Cu, Cd, Zn, Co mittels des $[Hg(CNS)_4]''$-Komplexes durch Ersatz von S durch Se im Cyanatkomplex zu verbessern. 1. Bereitung von K-Mercuriselenocyanat: Aus der Lösung von KCNSe[3]) fällt man durch Versetzen mit wäßriger $HgCl_2$-Lösung Mercuriselenocyanat. Die Fällung wird filtriert, gewaschen und mit weiterem Kaliumselenocyanid vorsichtig versetzt, bis nur eine Spur $Hg(CNSe)_2$ ungelöst bleibt. Man dampft die Lösung auf dem Wasserbad ab und löst den Rückstand in absolutem Alkohol; beim Durchleiten eines raschen Luftstroms durch die filtrierte Lösung bei Zimmertemperatur krystallisiert der Komplex in weißen, nicht hygroskopischen Nadeln aus: $K_2Hg(CNSe)_4$. Das Reagens ist in festem Zustand in einer Ampulle monatelang haltbar. 2. Mit diesem Reagens wurden zunächst die Erfassungsgrenzen der Fällungen aus reinen Lösungen von $Cd^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$ bestimmt. Hervorzuheben sind: Cadmium (Zeichnung im Original). Der Komplex ist löslicher als der des Zinks und krystallisiert aus verdünnter Lösung erst nach teilweiser Verdunstung des Probetropfens. Zink. In verdünnten Zn-Lösungen bilden sich farblose Krystalle, ähnlich den in Mikrochemie 8, 293 (1930) (Tafel XV, Nr. 18) abgebildeten. In konz. Lösungen wie Mikrochemie 8, 293 (1930) (Tafel XV, Nr. 13). Kobalt. Dieselben Krystallformen wie die entsprechende Thioverbindung; grünlichblau. Nickel. Zuerst amorphe Fällung, die sich langsam löst und später zu kleinen hellgrünen, im auffallenden Lichte weißen Sphärolithen auskrystallisiert. Eisenspuren färben sie hellbraun. In verdünnten Ni-Lösungen erscheinen außerdem kleine, hell-

[1]) Journ. of Chem. Education **11**, 369 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2714 (1934). — [2]) Mikrochemie **15**, 271 (1934); W. F. Whitmore und F. Schneider, Mikrochemie **8**, 293 (1930); vergl. diese Ztschrft. **99**, 196 (1934). — [3]) Dargestellt nach L. Birckenbach und K. Kellermann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **58**, 786 (1925).

grüne Quadrate, Rechtecke und Dreiecke. Mangan. Bündel farbloser Nadeln, nur aus ziemlich konz. Lösungen. Erfassungsgrenzen. (An erster Stelle sind Mercurithio-, an zweiter Mercuriselenocyanate angeführt): Co: 0,3 γ (Behrens); 0,1 γ. $Ni^{\cdot\cdot}$: 0,1 γ (M. N. Short[1]); 0,05 γ. $Cd^{\cdot\cdot}$: 1,0 γ (Behrens): 1,0 γ. $Zn^{\cdot\cdot}$: 0,1 γ (Behrens; Schoorl; Short); 0,01 γ. 3. Beispiele von Fällungen aus Lösungsgemischen: Zn und Cu: Mischkrystalle sind gelb über hellgrün bis dunkelgrün[2]); daneben, je nach dem Cu-Gehalt, amorphe, hellbraune Cu-Fällung. Das Reagens eignet sich sehr gut zur Reinheitsprüfung von Co-Lösungen und zur raschen Vorprüfung von Co-Salzen. Näheres über die Sphärolithen und kleinen Krystallformen, die Fe, Cu oder Ni neben (w. o.) krystallisierendem Co-Salz bilden, siehe im Original (auch Zeichnung), wo auch Tabellen über Lösungsgemische verschiedenen Verhältnisses und die entsprechenden Krystallformen zu finden sind.

Grenzverhältnisse zu	Cu	Zn	Cd	Co	Ni
Cu	—	1:50	1:100	1:100	1:100
Zn	1:10	—	1:8	1:10	1:1
Cd	3:1	2:1	—	1:3	3:1
Co	2:1	1:100	1:100	—	1:1
Ni	1:40	2:1	1:100	1:70	—
Fe	—	—	—	1:800	—

4. Analyse von Mercuri-Selenocyanaten: K-, Zn-, Cd-Mercuriselenocyanate wurden durch Mikro-Kjeldahlbestimmung nach F. Pregl sowie J. K. Parnas und Richard Wagner[3]) bestimmt. Zum Einwägen wurden hornförmige, beiderseits offene Schweinchen verwendet, die eine Nachspülung gestatten und auch zur Einwage für die Mikroelektrolyse geeignet sind (Skizze im Original). Man destilliert unter Na_2S-Zusatz und spült den Kolben nach jeder Destillation quantitativ aus, wobei das Verschwinden des Queksilbersulfids als Indikator dient.

A. A. Benedetti-Pichler und W. F. Spikes jun.[4]) berichten über einige mikrochemische Anwendungen von Kaliumqueck-silberrhodanid. Krystalle des Reagenses von halber Mohnkorngröße werden zu 5 *cmm*-Probetröpfchen zugesetzt: 1. Ferrisalze geben blutrote Färbung. In 2,5%igen neutralen oder an freier Salpetersäure 1 bis 7%igen Ferrichlorid-Lösungen erscheinen daneben wohldefinierte, dunkelrote Sechsecke (fast schwarz im durch- und auffallenden Licht).

[1]) Bull. of U. S. Dep. of Int. Geolog. Surv., 825 (1931). — [2]) Siehe R. Montequi, An. Soc. Españ. Fis. Quim. **25**, 52 (1927); vergl. diese Ztschrft. **88**, 134 (1932); F. Feigl, G. Hirsch und J. Tamchyna, Mikrochemie **7**, 10 (1929); vergl. diese Ztschrft. **99**, 200 (1934). — [3]) Biochem. Ztschrft. **125**, 253 (1921); vergl. diese Ztschrft. **69**, 315 (1926) und F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 120—130 (1930). — [4]) Mikrochemie **15**, 288 (1934); siehe M. N. Short, a. a. O. S. 139.

2. Die Reaktion auf Cu nach Short ist nur dann sicher, wenn die Abwesenheit von $Fe^{\cdot\cdot}$-Ion, das gleichfalls mit K-Hg-Rhodanid gelbe Nadelbüschel gibt[1]), durch eine andere Reaktion festgestellt ist.

Hellmut Fischer[2]) erweitert den Anwendungsbereich von Dithizon als qualitatives und quantitatives Mikroreagens. Er unterscheidet zwei Typen innerkomplexer Dithizonate: 1. In sauren Medien beständige: Me^1D, Me^2D_2, Me^3D_3 (Me^{1-3} = ein- bis dreiwertige Metalle, D = Dithizonrest). Es sind vielleicht stabile Sechsringe ohne Metallbindung an Schwefel (Ketoform). 2. In alkalischen Medien beständige: $Me^1{}_2D$, Me^2D. Hier ist vielleicht Metall an Schwefel gebunden (Enolform). Auf die Wasserunlöslichkeit der Dithizonkomplexe und ihre Löslichkeit in CCl_4 gründen sich „Extraktionsreaktionen" von äußerst hohen Grenzkonzentrationen (10^{-7} bis 10^{-8}) und Grenzverhältnissen (etwa 10^{-6}). Es wurden neue spezifische qualitative Nachweise für Bi und Zn ausgearbeitet sowie ein systematischer Analysengang mit Dithizon, a) in mineralsaurer Lösung (Cu, Ag, Hg, Pd, Au), b) in schwach saurer, bezw. alkalischer (Zn, Cd, Co, Ni,) c) in cyankaliumhaltiger Lösung (Pb, Bi, SnII, TlI). Oberflächenreaktionen mit Dithizon in CCl_4 an festen Substanzen sind zum Nachweis von Pb, Cu und anderen Metallen geeignet, ohne daß die Probe zerstört wird. Quantitative Bestimmungen erfolgen colorimetrisch, z. B. von Pb[3]), Cu[3]), Bi, Au, Ag, Zn, Cd, oder titrimetrisch (Ag, Hg, Cu, Au, Zn, Cd, Co, Bi, Pb). Bei der „extraktiven" Titration setzt man die grüne CCl_4-Lösung des Dithizons zu der Probelösung im Scheidetrichter, läßt nach jedem Dithizonzusatz die gebildete, mit zusätzlichem Tetrachlorkohlenstoff verdünnte Lösung des gefärbten Metalldithizonates ab und beobachtet den Umschlag nach Grün. Bereich 1—100 γ. Fehler rund 1—5%. Quantitative Bestimmung von Br', J' und S'': Man fällt diese Anionen mit überschüssigem Silber und titriert den $Ag^{\cdot}$-Überschuß mit Dithizon zurück.

Ardoino Martini[4]) verwendet komplexe Metallverbindungen des Pyramidons zu Krystallfällungen: Er bringt auf einen Objektträger einen Tropfen 0,01%iger Schwermetallsalzlösung, nacheinander je einen Tropfen konz. Salpetersäure[5]), kalt gesättigter NH_4CNS- und kalt gesättigter Pyramidonlösung. Co: Fast sofort blaugrüne Mikrokrystalle, meist in Garben*). Zn: Ähnlich, farblos. Fe: Rote Krystalle. 1 Co : 100 Ni : 1 γ Co ist in einem Tropfen der Lösung einwandfrei nachweisbar. Dieser Co-Nachweis neben Ni ist eindeutiger und einfacher als

[1]) Sofort aus 1%igen $Fe^{\cdot\cdot}$-(Sulfat)-Lösungen. — [2]) Angew. Chem. **47**, 403 (1934). Betreffs älterer Arbeiten von Hellmut Fischer und Mitarbeitern vergl. insbesondere diese Ztschrft. **96**, 128 (1934). Zahlreiche Berichtigungen der in der referierten Arbeit gemachten Angaben bei Hellmut Fischer, Grete Leopoldi und Horst von Uslar, diese Ztschrft. **101**, 1 (1935). — [3]) Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **12**, 44 (1933); Angew. Chem. **47**, 90 (1934); vergl. diese Ztschrft. **96**, 128 (1934); **100**, 129 (1935). — [4]) Mikrochemie **16**, 233 (1935). — [5]) Erhöht die Empfindlichkeit, s. auch A. Martini und B. Berisso, Mikrochemie **16**, 236 (1935). — *) Mikrophotogr. im Original*. Dieser Stern bedeutet für diesen ganzen Absatz: Mikrophot. im Original.

die üblichen[1]). Sn (als $SnCl_2$): Sehr empfindlich. Eindeutigste Krystallfällung des Zinns*). Cd: Federförmige Krystallbüschel*).

Quecksilber. Der mikrochemische Quecksilbernachweis von I. M. Korenman[2]) bildet eine Umkehrung des Zn-Nachweises mittels NH_4-Quecksiberrhodanids nach H. Behrens[3]) und wird durch Ferrisalzzusatz verschärft. Reagens: 2,5 *ccm* gesättigter $ZnSO_4$-Lösung werden mit 2,5 *ccm* gesättigter NH_4CNS-Lösung versetzt. Dem ausfallenden $Zn(CNS)_2$ setzt man unter Umschütteln Wasser bis zur klaren Lösung zu, die auf Zusatz von 0,1 *g* Eisenalaun tiefrot wird. Ausführung: 1 Tropfen Reagens erzeugt mit 1 Tropfen einer neutralen oder schwach sauren Mercurisalzlösung (2 *cmm*) auf einem Objektträger einen durch $Fe(CNS)_3$ rosa bis rot gefärbten $Zn[Hg(CNS)_4]$-Niederschlag: Im auffallenden Lichte ziegelrot, unter dem Mikroskop lange, breite, zugespitzte Krystalle. In verhältnismäßig konzentrierten Lösungen sammeln sich die Nadeln zu Rosettengruppen und sind dann gebogen**). Ist die Probelösung verdünnt, so ist 1 Tropfen davon auf einem Objektträger einzudunsten und der Trockenrückstand mit dem Reagens zu behandeln. Erfassungsgrenze 0,012 γ Hg; Grenzkonzentration 1:160000. Lösliche und unlösliche Mercurosalze reagieren wie oben. Erfassungsgrenze 0,023 γ Hg, Grenzkonzentration 1:85000. In verhältnismäßig starken Mercurosalzlösungen wird außerdem Hg ausgeschieden. Auch Cd- und Ag-Salze werden von dem Reagens krystallinisch gefällt. Cd: Rechteckige Nadeln, zugespitzte Nadeln und Rosetten**). Grobe Nadeln werden allmählich von feinen bewachsen. Im auffallenden Licht farblos oder rosa. Erfassungsgrenze 0,25 γ Cd; Grenzkonzentration 1:8000. Ag: Aus anfänglich amorphem Niederschlag entstehen schnell farblose, gegabelte Krystalle und Nadeln**). Erfassungsgrenze 0,4 γ Ag, Grenzkonzentration 1:5000. Sb-, Bi-, Sn-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-Salze: 0. Cu-Salze: Schwarzer Niederschlag von $Cu(CNS)_2$. Pb-, Ba-, Sr-Salze: Weißer Sulfatniederschlag. Auf Sublimate angewendet, wird die Reaktion Hg-spezifisch, besonders gut bei Halogeniden. Die beim Sublimieren von Hg-O-Verbindungen entstehenden Hg-Tröpfchen werden am besten mit Bromwasser oder -dämpfen oxydiert; der Trockenrückstand der Lösung wird mit dem Reagens behandelt.

S. Augusti[4]) stellte ein Mercuro-kobaltorhodanid $Hg_3[Co(SCN)_6]$ dar: 1. durch Behandeln einer Mercurosalzlösung mit einer K- oder NH_4-Kobaltorhodanidlösung[5]); 2. durch Behandeln des Mercurosalzes (auch von festem Hg_2Cl_2) mit Co-nitrat (-sulfat, -acetat, -chlorid), dann mit Rhodanid. (Siehe im Original[6]). Charakteristisch blaugrünes Pulver, unter dem Mikroskop blaue Krystalle, ähnlich denen des Co-Mercurirhodanids, aber viel kleiner (Skizzen im Original). Die

[1]) Siehe hierzu F. Emich, Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl., S. 89 (1931). — *) Mikrophotogr. im Original*. Dieser Stern bedeutet für diesen ganzen Absatz Mikrophot. im Original. — [2]) Mikrochemie **16**, 223 (1935). — [3]) H. Behrens und P. D. C. Kley, Mikrochemische Analyse I, 4. Aufl., S. 69 (1921). — **) Für den ganzen Absatz: Skizze im Original. — [4]) Gazz. chim. ital. **64**, 33, 169 (1934). — [5]) G. Gutzeit, Helv. Chimica Acta **12**, 713 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 177 (1930). — [6]) Siehe J. Philipp, Journ. f. prakt. Chem. **101**, 180 (1867).

Reaktion wird weder durch Essigsäure (CH_3COO') noch durch geringe Mengen Salpetersäure (NO_3') behindert, wohl aber durch NH_4OH, Alkalihydroxyde und viel Salzsäure; Cu$^{\cdot\cdot}$ und Pb$^{\cdot\cdot}$ verhindern sie, Bi$^{\cdot\cdot\cdot}$ hemmt sie stark. In Gegenwart von viel konz. Salpetersäure in der Wärme bildet sich $Hg[Co(SCN)_4]$. Aus Gemischen von Mercuri- und Mercuro-Salzen erhält man je nach Überwiegen des einen oder anderen Ions blaugrüne bis blaue Fällungen. Die Fällung entsteht auch neben Fe und ist für Hg quantitativ. Darauf gründet sich ein direkter $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Nachweis a) durch Tüpfelreaktion: 1 Tropfen Probelösung wird auf Filtrierpapier getupft, darauf 1 Tropfen K- oder NH_4-Co-Rhodanidlösung, bezw. zuerst 1 Tropfen KSCN (NH_4SCN), dann 1 Tropfen Co-Salzlösung: Grünstichiger Fleck, der allmählich blaugrün wird und nach etwa 1 Minute klar hervortritt. b) Durch Krystallfällung[1]: 1 Tropfen Mercurosalzlösung wird unter schwachem Erwärmen auf einem Objektträger fast trockengedampft. Nach dem Abkühlen setzt man 1 Tropfen stark verdünnter NH_4- oder KSCN-Lösung und 1 Tropfen Co-Nitrat- oder -Sulfatlösung zu, bezw. direkt 1 Tropfen K-Co-Rhodanidlösung. Man läßt mit aufgelegtem Deckglas stehen. Je nach der Menge des vorhandenen Quecksilbers treten die blauen Krystalle früher oder später auf. (Fallweise kratzen.) Vergrößerung 300fach. Erfassungsgrenze 0,7 γ (T = 0,033 *ccm*).

Zum Nachweis des Quecksilbers neben Kupfer fixiert P. Krumholz[2]) zuerst das Cu-Salz durch überschüssiges Na-Phosphat. Dieses erniedrigt die Acidität so weit, daß man eine Rhodaninrötung durch Hg auch neben dem grünen Cu-Phosphat sieht. Reagenzien: 1. Gesättigte alkoholische Lösung von p-Dimethylamino-benzylidenrhodanin. 2. 10%ige Lösung von tertiärem Na-Phosphat. Ausführung: Auf einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der höchstens n-sauren Probelösung mit 5 Tropfen (2) verrührt und 1 Tropfen (1) zugefügt. Hg: Violette bis rosa Färbung; bei kleinen Hg-Mengen Blindversuch. Erfassungsgrenze: 1 γ Hg, Grenzkonzentration 1:50000.

F. Feigl und L. Badian[2]) weisen Quecksilber I. dadurch nach, daß die langsame und unvollständige Reduktion von SnIV-Salzen durch H_3PO_2 zu SnII-Salzen durch sehr geringe Mengen von HgII-Salzen, die ihrerseits mit H_3PO_2 reagieren, außerordentlich beschleunigt wird[3]). Sn$^{\cdot\cdot}$ wird durch Kakothelin[4]) angezeigt. — Reagenzien: 1. AmmoniumzinnIV-chloridlösung: 10 *g* des Salzes werden in 80 *ccm* 2 n-Salzsäure gelöst; nach 24 Stunden wird filtriert. Die Lösung wird mit 2. 50 *ccm* 5%iger Na-Hypophosphitlösung vereinigt. Dazu 3. 8 *ccm* einer 1%igen Kakothelinlösung[5]). — Ausführung: Eine Mikroeprouvette mit 1 Tropfen Probelösung und 1 Tropfen Reagenslösung wird 15 Sekunden in ein siedendes Wasserbad gehängt. Je nach

[1]) S. Augusti, Gazz. chim. ital. **64**, 322 (1934). — [2]) Bei F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen (in der Folge als „Feigl, Tü.-R." bezeichnet), 2. Aufl., S. 154 (1935). — [3]) B. S. Evans, Analyst **56**, 171 (1931); vergl. diese Ztschrft. **89**, 296 (1932). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **104**, 54 (1936). — [5]) N. Moufang und J. Tafel, Ann. der Chem. **304**, 47 (1898).

der Menge an Hg-Salz wird die gelbe Lösung rosa bis hellrosa. Bei geringen Hg-Mengen Blindversuch. Erfassungsgrenze 0,1 γ Hg; Grenzkonzentration 1:500000. Der Nachweis gelingt auch mit der Lösung von $Hg(CN)_2$ und $K_2[HgJ_4]$. II. Durch Aktivierung von Aluminium[1]). Das Quecksilber wird auf einem Al-Blech elektrolytisch abgeschieden. Aus dem Al-Amalgam bildet sich durch die Luftfeuchtigkeit Tonerde[2]), die mittels Alizarins nachgewiesen wird. — Reagenzien: 1. Alizarinsulfosaures Natrium, 0,2 *g* in 100 *ccm* Wasser gelöst und mit 0,5 *ccm* Eisessig versetzt. 2. Kalt gesättigte wäßrige Chinonlösung. 3. Lösung von 0,02 *g* Natriumsulfat in 100 *ccm* Wasser. — Ausführung: a) In neutraler Lösung: 1 Tropfen Probelösung wird auf ein mit Sandstrahlgebläse aufgerauhtes Al-Blättchen gebracht, in das eine Vertiefung eingestanzt ist. Man setzt 1 Mikrotropfen (3) und 1 Tropfen (2) zu, taucht den Pt-Draht ein und leitet 15 Minuten den Strom einer Taschenlampenbatterie durch (Al-Blättchen: Kathode, Pt-Draht: Anode; Schema im Original). Das Blech wird mit Wasser leicht abgespült und die während der Elektrolyse von der Probelösung benetzte Stelle mit einem reinen Tuch gerieben. Nach 5 Minuten wird das entstandene Al-Oxyd mit 1 Tropfen (1) befeuchtet, 3 Minuten liegen gelassen, durch 10maliges Schwenken in destilliertem Wasser abgespült. Positiv: Am Blech bleiben rote Punkte haften. Bei kleinen Hg-Mengen Blindversuch mit destilliertem Wasser. Anfängliche Rotfärbung verschwindet beim Abwaschen oder wird beim Austrocknen lila. Erfassungsgrenze 0,0001 γ Hg: Grenzkonzentration: 1:5000000. b) In saurer (gegebenenfalls alkalischer) Lösung: 1 Tropfen wird in ein Näpfchen gebracht und nach Einsetzen eines Pt-Drahtes (Kathode) 15 Minuten elektrolysiert. Der Pt-Draht wird abgespült und als Anode gegen das Al-Blättchen (Kathode) (s. o.) geschaltet. Bei Stromdurchgang löst sich das Quecksilber und scheidet sich auf dem Aluminium ab; weiter wie a). Erfassungsgrenze 0,007 γ Hg, Grenzkonzentration 1:7143000.

Kupfer: Die Reaktion von G. Spacu[3]) mit Benzidin und KJ ist nach A. Tettamanzi[4]) nicht kupferspezifisch. Sie beruht nach seinen Versuchen auf merichinoiden Oxydationsprodukten des Benzidins; Oxydans ist das Jod, das aus dem Jodkalium durch das Cuprisalz freigemacht wird[5]). Die Reaktion von Jodkaliumlösung mit 1%iger alkoholischer Benzidinlösung hat eine Erfassungsgrenze von 2 γ Jod/*ccm* (Eprouvette), was der von Spacu für Cu angegebenen entspricht. Siehe ferner unter „Quantitative Mikroanalyse".

Wismut, Antimon: Zum mikrochemischen Nachweis von Bi oder Sb löst A. Sá[6]) ein Kryställchen NaJ in 1 Tropfen saurer Probe-

[1]) Feigl, Tü.-R., S. 155 (1935). — [2]) E. Schmidt und E. Tornow, Chem. Ztg. **56**, 187, 206 (1932). — [3]) Bulet. Soc. Stiinte Cluj **1**, 284 (1922); vergl. diese Ztschrft. **64**, 330 (1924). — [4]) Atti R. Accad. Sci. Torino (Classe Sci. fisich. mat. nat.) **69**, I, 197 (1934). Siehe denselben, Giorn. di Chim. ind. ed appl. **11**, 125 (1931); **12**, 91 (1932). — [5]) Siehe R. Willstätter und J. Piccard, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 3245 (1908). Analog W. Schlenk und A. Knorr, Ann. der Chem. **363**, 313 (1908); vergl. diese Ztschrft. **60**, 24 (1921). — [6]) An. Farm. Bioquímica **5**, 3 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3531 (1934).

lösung und setzt etwas α-Aminopyridin zu. Bi: Scharlachroter Niederschlag, unter dem Mikroskop intensiv rote Blättchen und H-Formen. Erfassungsgrenze 1.2 γ Bi (T). Bei Gegenwart von Ag, Pb, Hg, Cu, Cd, Sn, Au muß das Wismut zuerst mittels NaOH und KCN abgeschieden werden. Sb: Orangegelber Niederschlag, unter dem Mikroskop ähnliche Krystalle wie bei Bi, aber größer und blaßgelb bis goldgelb. Erfassungsgrenze 7,5 γ (T).

Gold: Den Goldnachweis führt derselbe Verfasser analog aus, nur verwendet er NaBr statt NaJ: Rote, rechteckige Blättchen und H-Formen. Eine Erfassungsgrenze ist nicht gegeben.

Platingruppe: Dreiwertiges Rhodium weist A. Martini[1]) mit $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ nach: Wird zu einer 1%igen Lösung von $RhCl_3$ erst eine kleine Menge konzentrierte Salpetersäure und dann 1 Tropfen Reagens hinzugefügt, so bildet sich in wenigen Sekunden ein feiner Niederschlag. Unter dem Mikroskop gelbe Krystalle*). Durch Zusatz eines kleinen Stückchens $ZnSO_4$ zu einer — an sich langsamer reagierenden — 0,01%igen Rh-Lösung bilden sich zuerst Krystalle von Zn-Hg-Rhodanid, später daneben die typischen Krystalle der Rh-Verbindung. Auch bei größeren Verdünnungen positiv.

Da Thioharnstoff und seine Derivate mit Ruthenium und Osmium lebhafte Färbungen geben[2]), nahmen H. Wölbling und B. Steiger[3]) an, daß diese Wirkung allgemein auf einer Gruppe $>C=S$ mit beiderseits angehängten NH_2-, bezw. NHR-Gruppen beruht und durch mehrere solcher Gruppen verstärkt wird. Sie prüften daher Rubeanwasserstoff als Mikroreagens auf die Elemente der Pt-Gruppe. — Reagens: Aus Rubeanwasserstoff (Dr. Fraenkel und Dr. Landau, Berlin) wird eine 0,02%ige Lösung in warmem Eisessig bereitet. Sie wird filtriert und ist auch nach längerem Stehen verwendbar.

1. Ruthenium: Zu einer neutralen oder sauren Ru-Salzlösung gibt man einige Tropfen Reagens und erwärmt: Tief- bis schwarzblaue Färbung, bei mehr Ru nach einiger Zeit schwarzblauer Niederschlag. Sehr wenig Ru bewirkt Smaragdgrünfärbung. Säure, selbst in Spuren, beschleunigt den Umschlag in Blau. In alkalischer Lösung keine Blaufärbung. Im Reagensglas (+ 1 bis 2 Tropfen Salzsäure) Erfassungsgrenze 0.2 γ. Bei noch stärkerer Verdünnung tritt die Bläuung beim Einengen auf dem Wasserbad ein. Durch Alkalien verfärbt sich die Lösung ins Hellbraune, nach Zusatz starker Säure bläut sie sich wieder. Die blaue Lösung ist leicht mischbar mit Wasser und Alkohol, die blaue Substanz ist schwer löslich in Äther und Äthylacetat, unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2. Der Nachweis ist streng Ru-spezifisch und viel empfindlicher als der mit Thioharnstoff oder Thiocarbanilid.

---

[1]) Mikrochemie **16**, 233 (1935). — *) Mikrophotogr. im Orig. — [2]) S. C. Ogburn jun., Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 2493 (1926); vergl. diese Ztschrft. **78**, 473 (1929). L. Tschugaeff, Compt. rend. **167**, 235 (1918); Ztschrft. f. anorg. Chem. **148**, 65 (1925); vergl. diese Ztschrft. **66**, 283 (1925). L. Wöhler und L. Metz, Ztschrft. f. anorg. Chem. **138**, 368 (1924); vergl. diese Ztschrft. **66**, 283 (1925). — [3]) Mikrochemie **15**, 295 (1934); vergl. diese Ztschrft. **99**, 307 (1934).

Nach bisher unveröffentlichten Versuchen ist Ru-Chlorid ein typisches Reagens auf aliphatische Verbindungen mit oben erwähnter Atomgruppierung.

2. Palladium: Versetzt man eine $PdCl_2$-Lösung mit dem Reagens, so entsteht ein dunkelroter Niederschlag seidenglänzender Nädelchen. Bei Anwesenheit von Salzsäure ist er feuerrot*). Die Fällung tritt auch unter Eiskühlung ein. Gewichtsanalytische Verwertung s. w. u. Die Reaktion läßt sich mittels Seidenfadens, Capillare[1]) oder als Tüpfelreaktion auf imprägniertem Papier nach F. Feigl, bezw. auf Rubeanwasserstoffgelatine nach J. Winckelmann[2]) viel empfindlicher gestalten.

3. Platin: Versetzt man eine Lösung von H_2PtCl_6 oder eines anderen komplexen Pt-Salzes mit 6fachem Reagensüberschuß, so fallen nach vorübergehender Rotfärbung rotviolette, seidenglänzende Nädelchen mit grünem Flächenschimmer aus, nach etwa 3 Stunden Absitzens in der Wärme quantitativ. Größere Krystalle erhält man mittels alkoholischen Rubeanwasserstoffs in Gegenwart von Salzsäure in der Wärme nach 24 Stunden. Pt-Gehalt der Fällung 36,7%. (Eigenschaften im Original.) Fällt man die salzsaure Pt-Lösung unter Eiskühlung, so tritt nur die Tiefrotfärbung ein. Fällung erst nach rund 3 Stunden. Palladium fällt unter gleichen Bedingungen fast sofort quantitativ aus.

4. Osmiumsalzlösungen zeigen mit Rubeanwasserstoff keine wesentliche Farbänderung. Bei größeren Mengen färbt sich Äthylessigester beim Ausschütteln braun. Silber-[3]) und Thallium-Salze des Rubeanwasserstoffs gehen alsbald in Sulfide über.

In Fortführung der vorigen Arbeit untersucht B. Steiger[4]) die ruthenium- und osmiumspezifische Gruppe in organischen Schwefelverbindungen. Er prüfte 1. Thioharnstoffderivate auf ihre Reaktion mit $RuCl_4$- und K_2OsCl_6-Lösungen. Bei teilweiser oder vollständiger Substitution des Thioharnstoffs durch Alkyl- oder Arylgruppen bleibt die Empfindlichkeit gegenüber Ru-Salzen erhalten, während die Os-Empfindlichkeit verschwindet. 2. Thiosemicarbazid und alle untersuchten Derivate geben sowohl mit Ru- als mit Os-Salzen lebhafte Färbungen, selbst in stark verdünnter Lösung. 3. Einige Ringverbindungen mit dieser Atomanordnung geben nur mit Ru-Salzen farbige Lösungen. Tetramethyl-ψ-thioharnstoff reagiert nicht mit Ru und Os. Man kann im allgemeinen die Gruppierung $C\!\!<\!\!\begin{matrix}N=R_2\\ \\ N=R_2\end{matrix}$ S (R = H, Alkyl, Aryl,

*) Farbenmikrophot. im Orig. — [1]) P. Rây, diese Ztschrift. **79**, 94 (1930). — [2]) Mikrochemie **12**, 119 (1932); vergl. diese Ztschrift. **96**, 349 (1934); Mikrochemie **16**, 203 (1935). — [3]) P. Rây und R. M. Ray, Quart. Journ. Ind. Chem. Soc. **3**, 118 (1926); durch Chem. Zentrbl. **97**, II, 2158 (1926). — [4]) Mikrochemie **16**, 193 (1935). Ähnliche Fälle siehe bei J. V. Dubský und A. Okáč, diese Ztschrift. **96**, 267 (1934); J. V. Dubský und J. Trtílek, diese Ztschrift. **96**, 412 (1934); J. V. Dubský, A. Okáč, B. Okáč und J. Trtílek, diese Ztschrift. **98**, 184 (1934); K. A. Jensen und E. Ranke-Madsen, Ztschrift. f. anorg. Chem. **219**, 243 (1934).

NHR_1) als Ru-spezifisch bezeichnen. Auch Hydrazobisthiocarbamid $H_2N-C(=S)-NH-C(=S)-NH_2$ reagiert weder mit Ru- noch mit Os-Salzen. Davon leitet sich durch NH_3-Abspaltung 3-Thio-3,5-endoimino-2,3-dihydro-4,1,2-thiobiazol ab, das wieder mit Ru-Salzen reagiert. Viele der Farblösungen schlagen bei Zugabe von NH_3 im Überschuß in die Komplementärfarbe um (meist umkehrbar). Alkali zersetzt meist die Lösungen, deren Stabilität dagegen durch starke Säure oft erhöht wird. Die Färbungen sind zum Teil durch organische Lösungsmittel ausschüttelbar. Einige der beschriebenen Reaktionen waren schon von S. C. Ogburn[1]) geprüft worden, fielen aber oft verschieden von denen Steigers aus, da sie in neutraler wäßriger oder alkoholischer Lösung ausgeführt worden waren.

Neu untersucht wurden: Thioharnstoff*); N-Monomethyl-thioharnstoff*); N-Monoäthylthioharnstoff*); N, N, N'-Trimethyl-thioharnstoff*); N, N, N', N'-Tetramethyl-thioharnstoff*); N, N, N' S-Tetramethylisothioharnstoff (ψ) (s. o.); Allyl-thioharnstoff; Benzoyl-thioharnstoff; Di-p-tolyl-thioharnstoff; Di-o-tolyl-thioharnstoff; Thiosemicarbazid*); Monophenyl-thiosemicarbazid; 1,4-Diphenyl-thiosemicarbazid*); 2,4-Diphenyl-thiosemicarbazid*); α-Diphenyl-thiosemicarbazid*); Thiocarbohydrazid*); symmetrisches Diphenyl-thiosemicarbazid*); Phenylthiohydantoinsäure; Thiobarbitursäure*); Thiohydantoin; Dithio-urazol*). Einzelheiten ihrer Reaktionen [meist mit Angabe der Erfassungsgrenzen[2])] siehe im Original.

Chrom. Die Mikrofarbreaktion von S. Augusti[3]) beruht auf der blauvioletten, in Rot übergehenden Färbung, die Chromate und Bichromate mit 1%iger Strychninlösung in Schwefelsäure (66° Bé) geben. $Cr^{\cdots}$ reagiert an sich nicht. — Ausführung: a) Nachweis von CrO_4'' und Cr_2O_7'': 1. Ein Probetropfen wird auf einem Uhrglas unter gelindem Erwärmen trockengedampft. Nach Abkühlen setzt man 1 Tropfen Reagens zu. Oder 2. Zusatz des Reagenstropfens zu einem winzigen Stückchen der festen Probe auf einem Uhrglas oder Porzellanplättchen. Erfassungsgrenze 0,9 γ CrO_4''. b) $Cr^{\cdots}$-Nachweis: 1 Tropfen der Probelösung wird auf einem Uhrglas mit 1—2 Tropfen NH_4OH behandelt. Man dampft unter gelindem Erwärmen über einem Mikrobrenner oder auf dem Wasserbad zur Trockne und versetzt den Rückstand mit 1 Tropfen H_2O_2 (10—12 Vol.-%). Nach neuerlichem Eintrocknen wie oben setzt man zum erkalteten Rückstand 1—2 Tropfen Strychnin-H_2SO_4-Lösung. Erfassungsgrenze 0,34 γ $Cr^{\cdots}$. Die Reaktion wird weder verhindert noch gehemmt durch: $Ag^{\cdot}$, $Al^{\cdots}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdots}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$. Die Verhinderung durch $Co^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $(FeCy_6)''''$, $(FeCy_6)'''$ wird, wie folgt, umgangen: 1. $Co^{\cdot\cdot}$ wird entweder durch α-Nitroso-β-Naphthol vorher ausgefällt oder man versetzt die Probelösung mit

[1]) a. a. O. — *) Analytisch brauchbar. — [2]) Von 0,017 γ/*ccm* (2,4-Diphenyl-thiosemicarbazid) bis 0,8 γ/*ccm* (Dithio-urazol). — [3]) Mikrochemie **17**, 17 (1935); Annali Chim. Appl. **24**, 535 (1934).

einigen Tropfen 10%iger KCN-Lösung, kühlt ab, fügt unter dem Abzug einige Tropfen konz. Salzsäure zu und behandelt die Lösung wie unter a) weiter. 2. Trennung von $Cr^{'''}$ und $Mn^{''}$ (gegebenenfalls auch $Co^{''}$) nach vorhergehender $BaCO_3$-Trennung[1]). In der salzsauren Lösung der Fällung wird Cr nach a) nachgewiesen. 3. $(FeCy_6)'''$ und $(FeCy_6)''''$ werden durch Zersetzung mit konz. Schwefelsäure unschädlich gemacht.

Indium. Die empfindliche Tüpfelreaktion auf Indium von A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff[2]) gründet sich auf die Farblackbildung der Indiumsalze mit Polyoxyanthrachinonen[3]) bei gleichzeitiger Maskierung ähnlich reagierender Elemente der $(NH_4)_2S_x$-Gruppe. — Ausführung. 1. Mit Alizarin: Schleicher & Schüll-Papier Nr. 589, dick, wird mit gesättigter alkoholischer Alizarinlösung getränkt, getrocknet und verschlossen aufbewahrt. Auf solch ein Papier setzt man die Spitze einer Capillare mit neutraler oder schwach essigsaurer Probelösung. Der eingesaugte Fleck wird mit NH_3 geräuchert. Indium: Roter Fleck, der das immer entstehende violette NH_4-Alizarinat verdeckt. Nach Eintauchen in eine gesättigte Borsäurelösung (vor allem bei sehr wenig Indium) verschwindet das Violett und der rote In-Lack tritt hervor. Erfassungsgrenze 0,05 γ In (0,025 *ccm*): Grenzkonzentration 1:500000. 2. Mit Chinalizarin-Reagenspapier nach Friedrich L. Hahn[4]): Man bringt aus einer Capillare 1 Tropfen Probelösung auf das Papier, räuchert den feuchten Fleck mit NH_3-Dämpfen und taucht das Papier in die Borsäurelösung. Indium: Mehr oder weniger lila Fleck auf rosa Grund. Erfassungsgrenze 0,05 γ In: Grenzkonzentration 1:500000. 3. In-Nachweis neben Al. Al wird vorher in das mit den Farbstoffen nicht reagierende Anion $(AlF_6)'''$ übergeführt: 1 Tropfen Probelösung wird in einem Porzellanschälchen mit 3—4 Tropfen gesättigter NaF-Lösung vermischt. Mit einer Capillare wird die Mischung auf Alizarin- oder Chinalizarinpapier getupft. Nach Einsaugen räuchert man den feuchten Fleck mit NH_3 und taucht das Papier in Borsäurelösung. Indium: Die Fleckmitte ist gefärbt. Erfassungsgrenze 1 γ In: Grenzverhältnis In:Al = 1:375 (beides auf Papier (1) und (2). 4. Neben Zn, Ni, Co nach Überführung dieser drei Ionen in Cyankomplexe: Auf das Alizarin- oder Chinalizarinpapier wird 1 Tropfen 5%iger KCN-Lösung gebracht, die Mitte des Fleckes mit 1 Tropfen Probelösung aus einer Capillare und wieder mit KCN-Lösung betupft. Zuletzt behandelt man mit Borsäure. Indium verrät sich durch mehr oder weniger lebhafte Färbung. Fehlt es, so kehrt die ursprüngliche Farbe des Reagenspapiers wieder. In — Zn: Erfassungsgrenze 0,13 γ In (0,025 *ccm*): Grenzverhältnis In:Zn = 1:2200. In — Ni: Erfassungsgrenze 0,06 γ In: Grenzverhältnis In:Ni = 1:5900. In — Co: Erfassungsgrenze 0,1 γ In: Grenzverhältnis In:Co = 1:2400. 5. Neben Mn: Wie 4, nur wird mit Borsäure etwa 10 Minuten behandelt. Indium ist nicht vor-

[1]) Siehe F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, I. 9. Aufl., S. 460 (1918). — [2]) Mikrochemie **16**, 227 (1935). — [3]) Siehe J. Formánek, diese Ztschrft. **39**, 680 (1900). — [4]) Mikrochemie **11**, 33 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 111 (1933); siehe auch I. M. Kolthoff, Chem. Weekbl. **24**, 447 (1927); vergl. diese Ztschrft. **94**, 73, 111 (1934).

handen: Der violette Fleck wird gelb mit rosa Saum. Indium ist vorhanden: Die Mitte des Fleckes bleibt rotviolett oder es erscheint ein rotvioletter Ring. Erfassungsgrenze 0,6 γ In. Grenzverhältnis In : Mn = 1 : 550. 6. Neben Cr: Auf Alizarinpapier wird Indium durch 1 Tropfen 0,5 n-Natronlauge oder Kalilauge als $In(OH)_3$ fixiert. In die Mitte des Fleckes wird 1 Tropfen Probelösung aus einer Capillare eingesaugt. An der Berührungsstelle entsteht In-Lack, Chrom diffundiert als Chromit an den Rand. Man betupft neuerlich mit 1 Tropfen Alkalilauge und behandelt mit Borsäure. Indium ist nicht vorhanden: Der Fleck wird gelb. Indium ist vorhanden: Die Fleckmitte wird gefärbt. Erfassungsgrenze 0,6 γ In; Grenzverhältnis In : Cr = 1 : 800. 7. Neben Fe(II und III): FeII wird durch KCN in K_4FeCy_6 übergeführt, FeIII durch $Na_2S_2O_3 + Na_2SO_3$ reduziert. In einem Porzellanschälchen wird zu 1 Tropfen Probelösung so lange konz. $Na_2S_2O_3$-Lösung zugetropft, bis keine Violettfärbung mehr entsteht. Man versetzt die Lösung mit einem Körnchen Na_2SO_3, 6—8 Tropfen 5%iger KCN-Lösung und erwärmt bis zur Lösung des Niederschlages. 1 Tropfen dieser Lösung wird wie oben auf Papier getüpfelt und der violette Fleck mit Borsäure behandelt. Seine Mitte wird durch Indium rot. Erfassungsgrenze 1 γ In; Grenzverhältnis In : Fe = 1 : 450.

Aluminium. F. Feigl und H. Ballaban[1]) verfeinerten den Nachweis mit Morin[2]) durch Beobachtung eines auf Morinpapier erzeugten Tüpfelfleckes unter der Quarzlampe: Hellgrüner Fluorescenzfleck. Morinverbindungen der anderen Elemente der $(NH_4)_2S_x$-Gruppe werden vorher durch 2—3 Tropfen 2 n-Salzsäure weggespült. Erfassungsgrenze 0,005 γ Al. Grenzkonzentration 1 : 10000000.

Mangan. Zum Mangannachweis von F. Feigl und Frl. L. Weidenfeld[3]) werden Manganosalze in der Wärme durch Alkaliperjodate in saurer Lösung zu Permanganaten oxydiert[4]):

$$2\,Mn^{\cdot\cdot} + 5\,JO_4' + 3\,H_2O = 2\,MnO_4' + 5\,JO_3' + 6\,H^{\cdot}.$$

Die geringen MnO_4'-Mengen oxydieren Tetrabase zu einem lebhaft blauen Körper. Chromsalze müssen fehlen. — Reagenzien: 1. Gesättigte KJO_4-Lösung. 2. 1%ige Lösung von Tetrabase[5]) (Tetramethyldiaminodiphenylmethan) in $CHCl_3$. — Ausführung: In einer Tüpfelplattengrube wird ein Probetropfen nacheinander mit je 1 Tropfen (1), 2n-Essigsäure und 2 Tropfen (2) versetzt: Blaufärbung. Erfassungsgrenze 0,001 γ Mn; Grenzkonzentration 1 : 50000000.

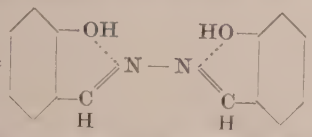
Magnesium. A. Quartaroli[6]) hatte bereits früher gefunden, daß Mg-Salze den H_2O_2-Nachweis — beruhend auf schnellerer Dehydratisierung von frisch gefälltem Cuprihydroxyd in alkalischer Lösung bei Gegenwart von H_2O_2 — am stärksten von allen untersuchten Salzen hemmen.

[1]) Feigl, Tü.-R., S. 237 (1935). — [2]) F. Goppelsroeder, diese Ztschrft. **7**, 208 (1868). — [3]) Feigl, Tü.-R., S. 228 (1935). — [4]) H. H. Willard und L. H. Greathouse, Journ. Americ. Chem. Soc. **39**, 2366 (1917); vergl. diese Ztschrft. **77**, 458 (1929). — [5]) Dargestellt nach J. Biehringer, Journ. f. prakt. Chem. [2] **54**, 240 (1896). — [6]) Gazz. chim. ital. **55**, 252, 264 (1925); durch Chem. Zentrbl. **96**, II, 1581 (1925).

Quartaroli[1]) gründete darauf einen H_2O_2- und Mg-Nachweis im (Regen?)-Wasser. Auf Mg-Spuren läßt sich auch das Ausbleiben der Veränderung des $Cu(OH)_2$-Niederschlages im Schmelzwasser von Kunsteis zurückführen, das an kalten Röhrenwänden erzeugt worden ist. Der Mg-Nachweis gelingt auch an Mengen, die aus praktisch wasserunlöslichen Mg-Verbindungen, Mg-Metall oder -Legierungen herausgelöst werden.

Natrium. F. Feigl, H. Kappelmacher und P. Krumholz[2]) verfeinerten den Nachweis mit Zink-Uranylacetat durch Beobachtung der Uviolfluorescenz eines Probetropfens auf zweimal mit verdünnter Salzsäure und 4—6mal mit destilliertem Wasser ausgewaschenem, dann getrocknetem Schleicher & Schüll-Papier No. 601: Grüngelber Lichtfleck. Mengen unter 10 γ: Nach 1—4 Minuten grüngelber Lichtring. Erfassungsgrenze 2,5 γ Na; Grenzkonzentration 1:20000.

Hydrazin und Hydroxylamin. Der Nachweis mit Salicylaldehyd von F. Feigl und R. Schwarz[3]) beruht darauf, daß aromatische Aldehyde sich mit Hydrazin und dessen Salzen zu unlöslichen Aldazinen vereinigen:



Hydroxylamin stört nicht. — Reagens: 5 *g* Salicylaldehyd werden mit 600 *ccm* Wasser und 20 *ccm* 50%iger Essigsäure gekocht, bis das Öl verschwunden ist; nach dem Erkalten wird vom ungelösten Salicylaldehyd abfiltriert. Haltbar, aber nach längerem Stehen vor Gebrauch zu filtrieren. — Ausführung: 1 Reagenstropfen gibt mit 1 Probetropfen in einer Mikroeprouvette sofort oder nach kurzem Stehen einen weißen Niederschlag oder eine Trübung. Erfassungsgrenze 0,1 γ Hydrazin; Grenzkonzentration 1:500000. — Dieselben Verfasser[4]) geben Hydroxylaminnachweise an: I. Eine tüpfelanalytische Modifikation des Nachweises mit Diacetylmonoxim und Nickelsalz[5]), wobei Ni-Dimethylglyoxim entsteht. Neben 300 γ Hydrazin sind weniger als 5 γ Hydroxylamin erkennbar. Größere Hydrazinmengen stören. — Reagens: 1,2 *g* Diacetylmonoxim[6]) werden in 35 *ccm* Wasser heiß gelöst, mit 0,95 *g* $NiCl_2 . 6 H_2O$ und nach dem Erkalten mit 2 *ccm* konz. Ammoniak versetzt. Die Reagenslösung wird zu einer Lösung von 0,12 *g* Hydroxylaminchlorhydrat in 200 *ccm* Wasser gegossen, bis zum nächsten Tag stehen gelassen und vom Ni-Dimethylglyoxim abfiltriert: Filtrat rotbraun. — Ausführung: Man imprägniert Filtrierpapier mit der Reagenslösung, trocknet es und trägt 1 Tropfen der Probelösung auf: Roter Fleck oder

[1]) Annali Chim. Appl. **24**, 70 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 475 (1934). — [2]) Feigl, Tü.-R., S. 266 (1935); siehe auch I. M. Kolthoff, diese Ztschrft. **70**, 398 (1927). — [3]) Feigl, Tü.-R., S. 272 (1935). — [4]) Feigl, Tü.-R., S. 273 (1935). — [5]) W. N. Hirschel und J. A. Verhoeff, Chem. Weekbl. **20**, 319 (1923). — [6]) Dargestellt nach O. Diels und H. Jost, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 3292 (1902); vergl. diese Ztschrft. **83**, 1, 5 (1930).

Ring. Erfassungsgrenze 1 γ Hydroxylamin: Grenzkonzentration 1:50000. — II. Mit Salicylaldehyd und Cu-Salz[1]), eine Umkehrung des Cu-Nachweises mit Salicylaldoxim von F. Ephraim[2]). — Reagenzien: 1. Salicylaldehydlösung: 5 *g* Salicylaldehyd werden in 600 *ccm* Wasser und 20 *ccm* 50%iger Essigsäure bis zum Verschwinden der Öltröpfchen gekocht. Nach 24 Stunden wird die Lösung filtriert. 2. Cu-Acetatlösung: 5 *g* Cu-Acetat werden mit 150 *ccm* Wasser und 1—2 *ccm* 50%iger Essigsäure erwärmt und nach Erkalten filtriert. — Ausführung: 1 Tropfen (1) wird in einer Mikroeprouvette mit 1 Tropfen Probelösung und 2 Tropfen (2) vereinigt: Hellgelbe Trübung bis Fällung. Erfassungsgrenze 1 γ Hydroxylamin; Grenzkonzentration 1:50000. — III. Nachweis von Hydrazin und Hydroxylamin nebeneinander[1]): a) Wenig NH_2OH neben viel NH_2NH_2: 1,5 *ccm* Probelösung werden mit Schwefelsäure (4:10) versetzt, bis ein herausgenommener Tropfen keine weitere Fällung mit H_2SO_4 gibt. Nach 10 Minuten zentrifugiert man und säuert 0,5 *ccm* der klaren Lösung mit 1—2 Tropfen 2 n-Schwefelsäure an. Hierauf setzt man 2,5 *ccm* Salicylaldehydlösung (siehe oben) zu, zentrifugiert nach 30 Minuten und versetzt 3 Tropfen des Überstehenden in einer Mikroeprouvette mit 1 Tropfen Cu-Acetatlösung. Hydroxylamin: Gelbgrüner Niederschlag. Erfassungsgrenze 10 γ Hydroxylamin neben 5000 γ Hydrazin. — b) Wenig Hydrazin neben viel Hydroxylamin: 1 Tropfen der Probelösung wird in 4 *ccm* Reagens eingetragen. Zum Filtrat von der entstandenen Trübung setzt man Cu-Acetatlösung. Hydrazin: Abscheidung von Cu-Salicylaldoxim (Blindversuch!). Erfassungsgrenze 1 γ Hydrazin neben 4000 γ Hydroxylamin.

Selen und Tellur: N. S. Poluektoff[3]) arbeitete 1. die Tüpfelreaktion auf Se von P. Falciola[4]) nach und fand hierbei eine Erfassungsgrenze von 2 γ Se bei der weit geringeren Grenzkonzentration von 1:13000. Bei nur 5facher Te-Menge lassen sich so nur 5 γ Se erfassen. 2. Daraufhin verwendete Poluektoff zur Reduktion der selenigen Säure (und Selensäure) zu rotem Selen Jodwasserstoffsäure und empfahl Nachbehandlung mit $Na_2S_2O_3$: Filtrierpapier wird mit 1 Tropfen konz. Jodwasserstoffsäure (oder KJ-Lösung + 1 Tropfen Salzsäure) betupft. Auf die Mitte des feuchten Fleckes gibt man 1 Tropfen saurer Probelösung. Der entstandene schwarzbraune Fleck wird durch einige Tropfen $Na_2S_2O_3$-Lösung völlig entfärbt, wenn Selen fehlt; bei Anwesenheit von Se: Rotbrauner Fleck. Erfassungsgrenze 1 γ Se (0,025 *ccm*); Grenzkonzentration 1:25000. Bei Anwesenheit von Te: Erfassungsgrenze 2,5 γ Se; Grenzverhältnis Se: Te = 1:615. 3. Te neben Se: Alkalische $SnCl_2$-Lösung reduziert nur Tellurigsäureverbindungen, Se-Verbindungen nicht. Bi-, Ag- und andere mit Natriumstannit reagierende Salze, sowie Kationen farbiger Hydroxyde müssen fehlen. Ausführung: Auf einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der $SnCl_2$-Lösung[5]) mit 1 Tropfen 25%iger Natronlauge, dann mit 1 Tropfen der

[1]) F. Feigl und R. Schwarz, Feigl, Tü.-R., S. 274 (1935). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 1928 (1930); Mikrochemie **9**, 424 (1931); vergl. diese Ztschrft. **88**, 38 (1932); **99**, 308 (1934). — [3]) Mikrochemie **15**, 32 (1934). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **75**, 409 (1928). — [5]) 5 *g* $SnCl_2$ in 5 *ccm* konz. Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt.

alkalischen Probelösung vermischt. Tellurige Säure ergibt graue Färbung [bei sehr wenig Te erst nach $1^1/_2$—2 Minuten[1])] bis schwarzen Niederschlag. Erfassungsgrenze 0.6 γ Te allein (0,025 *ccm*); Grenzkonzentration 1:41000. Tellur neben Se: Erfassungsgrenze 0,6 γ Te, Grenzverhältnis Te:Se = 1:100.

Zum Nachweis von Telluraten (bezw. Telluriten) werden diese nach F. Feigl und L. Badian[2]) beim Eindampfen mit unterphosphoriger Säure zu elementarem Tellur reduziert: eindeutig, wenn Metallsalze und selenige Säure fehlen. Letztere läßt sich durch Erwärmen der Lösung in konz. Schwefelsäure mit $NaHSO_3$ zu Se reduzieren. Im Filtrat ist nach Entfernung des Schwefeldioxyds das Tellur nachzuweisen. Reagens: 50%ige unterphosphorige Säure. Ausführung: In einem Mikroporzellantiegel wird 1 Tropfen mineralsaurer Probelösung mit 1 Tropfen Reagens bis fast zur Trockne eingedampft. Te: Schwarze Flocken bis Graufärbung. Bei kleinen Te-Mengen Blindversuch. Erfassungsgrenze 0.1 γ H_2TeO_3; 0,5 γ H_2TeO_4. Grenzkonzentration 1:100000.

Fluor. Der Nachweis kleiner Fluormengen nach S. Kühnel Hagen[3]) beruht auf der Beobachtung von B. Fetkenheuer[4]), daß kleine HF-Mengen, die Glas noch nicht sichtbar ätzen, konz. Schwefelsäure zur Benetzung der Glasoberfläche zwingen. Ausführung: In einem engen Reagensglas wird sehr wenig $K_2Cr_2O_7$ in etwa 1—1,5 *ccm* heißer konz. Schwefelsäure gelöst. Man befeuchtet mit der heißen Lösung die ganze Wand und läßt abfließen. Setzt man nur einige Stäubchen Probe zu (oder einen Tropfen ihrer Lösung) und kocht auf, so bildet sich eine deutliche Kondensationsgrenze der Säure. Ist Fluorid vorhanden, so zeigen sich oberhalb der Grenze größere oder kleinere Inseln. Erfassungsgrenze 0,5 γ F'. Andere Halogene, S-Verbindungen, NO_3', PO_4''', CO_3'', Zr, Ti, U, V, schädigen die Empfindlichkeit nicht, Fe- und Mo-Verbindungen mindern sie etwas: 1 γ (T), wenn die Probelösung molar an $FeSO_4$ oder an MoO_4'' ist. Neben sehr starken Komplexbildnern: Erfassungsgrenze 5 γ (Probelösung 0,5 m an BO_2' oder 0,3%ig an SiO_2). Um in stark BO_2'- oder SiO_2-haltigen Proben F' nachzuweisen, muß man erst BO_2' (z. B. als Methylester) entfernen, bezw. das Fluorid in Siliciumtetrafluorid umwandeln, das durch Destillation vom überschüssigen Siliciumdioxyd getrennt wird. Das in der Vorlage als SiF_6'' vorhandene Fluor wird wie oben noch in einem Tropfen SiF_6''Lösung nachgewiesen, der 1 γ F' enthält.

Blausäure. M.T. Koslowsky und A. J. Penner[5]) fanden bei einer Nachprüfung der mikrochemischen Katalysenreaktion auf Blausäure mit Alloxan nach G. Denigès[6]), daß die Reaktion mit Alloxan — NH_4OH hochempfindlich ist, während sie mit Alloxan — Pyridin immer versagte. Wurde eine Mischung von Pyridin und NH_4OH verwendet, so erhielt man ähnliche Krystalle wie mit NH_4OH allein. Ähnlich wie Denigès konnten die Verfasser schon nach 4—5 Minuten (15°) auch große HCN-Mengen

[1]) Blindversuch! — [2]) Feigl, Tü.-R., S. 337 (1935). — [3]) Mikrochemie **15**, 313 (1934). — [4]) Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **1**, 177 (1921); vergl. diese Ztschrft. **71**, 467 (1927). — [5]) Arch. der Pharm. **272**, 792 (1934). — [6]) Mikrochemie **4**, 149 (1926); älteres Schrifttum im Original.

nicht mehr nachweisen. Sie arbeiteten u. a. in der Gaskammer auf dem Objektträger statt im Probierglas. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wäre ein Amin anzuwenden, das in Abwesenheit von HCN keine Nebenreaktionen gibt, wodurch die Blausäure länger als 5 Minuten katalytisch wirken kann[1]).

F. Feigl und Frl. H. Molterer[2]) fanden, daß, bei Abwesenheit anderer Oxydanzien, die Oxydation von essigsaurem Benzidin durch lösliche Ferricyanide zu blauen merichinoiden Verbindungen für Ferricyanide auch neben Ferrocyaniden eindeutig ist. In letzterem Fall setzt man lösliches Bleisalz zu. Reagenzien: 1. 2 n-Essigsäure, mit Benzidin kalt gesättigt. 2. 1%ige Bleinitratlösung. Ausführung: 1 Tropfen Probelösung wird auf einer Tüpfelplatte mit (1), wenn nötig, nach Zugabe eines Tropfens (2), versetzt: Blauer Niederschlag bis Blaufärbung. Erfassungsgrenze 1 γ K_3FeCy_6; Grenzkonzentration 1:50000.

Borsäure. Zum Nachweis führen F. Feigl und L. Badian[3]) das Borat in den Methylester über, der durch Einleiten in eine Fluoridlösung hydrolysiert wird. Das entstehende freie Alkalihydroxyd wird der Ag-MnO_2 Reaktion unterzogen[4]). Reagenzien: 1. Konz. Schwefelsäure. 2. CH_3OH, rein. 3. Essigsaure Benzidinlösung (s. o.). 4. Fluoridhaltige Mn-Ag-Lösung: 2,87 *g* $Mn(NO_3)_2$ und 1,69 *g* $AgNO_3$ werden in 100 *ccm* Wasser gelöst. Nach Zusatz von 1 Tropfen verdünnter Lauge filtriert man vom ausgefallenen Niederschlag ab, setzt dem Filtrat eine Lösung von 3,5 *g* KF in 50 *ccm* Wasser zu, kocht auf und filtriert vom neu entstandenen Niederschlag ab. Ausführung: In der Hülse des Destillationsapparates [Feigl, Tü. R., S. 140 (1935), Abb. 18] wird 1 Tropfen Probelösung (wenn sauer, mit einem Tropfen Lauge versetzt) trockengedampft, dann mit je 5 Tropfen (1) und (2) vermengt und, nach Verschluß des Apparates, im Wasserbad auf etwa 80° erwärmt. Der Ester destilliert in einen innen paraffinierten Mikrotiegel, der etwa 1 *ccm* (4) enthält und erzeugt dort einen schwarzen Niederschlag. Bei kleinen Borsäuremengen soll der Mikrotiegel noch einige Tropfen (3) enthalten, um MnO_2-Spuren durch Bläuung sichtbar zu machen. Erfassungsgrenze 0,01 γ B; Grenzkonzentration 1:5000000.

Polythionsäuren. E. M. Chamot und R. W. Brickenkamp[5]) versuchten Di- bis Pentathionate in die Bunsen-Treadwellsche Klassifikation der Säuren einzuordnen und gaben Krystallfällungen zu deren Nachweis in Gemischen an. Auf Grund des Verhaltens der Polythionsäuren gegen die üblichen Gruppenreagenzien auf dem Objektträger (als Vorprobe empfohlen) schlagen die Verfasser folgende Einreihung vor: S_2O_6''..... Silbernitratgruppe IV (S_2O_3'' gibt farblose Krystalle; SO_4'' kann die Reaktion maskieren). S_3O_6'', S_4O_6'', S_5O_6''.... $AgNO_3$-Gruppe II (gefärbte Fällung; S'' und S_2O_3'' können stören). S_2O_6'' bis S_5O_6''....

[1]) Siehe F. Wöhler und J. Liebig, Ann. der Chem. **26**, 241 (insb. 304) (1838); Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, I, S. 1340 (1893). — [2]) Feigl, Tü.-R., S. 300 (1935). Siehe auch F. Feigl, Chem. Ztg. **44**, 689 (1920); diese Ztschrft. **60**, 24 (1921). — [3]) Feigl, Tü.-R. S. 333 (1935). — [4]) Siehe Feigl, Tü.-R. S. 271 (1935). F. Feigl, Mikrochemie **13**, 129 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 203 (1934). — [5]) Mikrochemie **16**, 121 (1935).

fallen alle in die $BaCl_2$-Gruppe III (keine Fällung). Auch die Krystallisation der Alkali- oder Erdalkalipolythionate auf dem Objektträger gibt Hinweise. Man soll nicht über 48° erhitzen; besser freiwillig verdunsten lassen!

Von Spezialreaktionen seien nur die kennzeichnenden angeführt. Nitronsulfat. Dithionat: In verdünnten Lösungen nach 5—10 Minuten sehr kleine, stark brechende, linsen- und spindelförmige Krystalle, einzeln, in Kreuzen oder sternförmig-strahligen Gruppen. Manchmal winzige dendritische Kreuze. Parallelauslöschung. Trithionat*): In allen Konzentrationen zarte Öltropfen, die sich rasch in stark brechende, mehr oder weniger rechtwinklige Prismen oder Platten mit einer oder mehreren gebogenen Flächen umwandeln. Einzeln oder in Gruppen. Auslöschungswinkel von 8° in der Längsrichtung. Weniger löslich als Nitrondithionat. Pentathionat: Konz. Lösungen: Aus Öltropfen werden bald feine Nadeln. Verdünnte Lösungen: Sofort Garben und Gruppen strahliger Nadeln, sehr ähnlich dem Nitronnitrat; zum Unterschied von diesem lösen sie sich sofort bei gelindem Erwärmen. Nitronpentathionat ist weniger löslich als die anderen Polythionate und scheidet sich aus deren Mischungen aus, selbst wenn es in sehr kleiner Menge vorliegt*). Störung in verdünnter Lösung durch NO_3', J', Cr_2O_7'': in konz. Lösung auch durch NO_2', ClO_3', ClO_4', PO_4''', CrO_4'', $FeCy_6''''$, $FeCy_6'''$, C_2O_4'', $C_4H_4O_6''$. Alle diese Krystalle lösen sich leicht bei schwachem Erwärmen, nur Nitrat nicht.

Benzyl-ψ-Thioharnstoff-hydrochlorid[1]). Dithionat: Dünne, unregelmäßige, glimmerartige Schuppen, Täfelchen, dünne Prismen und Rhomben. Letztere gleichen sehr denen des Reagenses. Trithionat: Lange, schlanke, mehr oder weniger nadelförmige Prismen oder stark brechende Stäbe. Beim langen Stehen oder nach Zerdrücken der zuerst gebildeten Krystalle bilden sich kurze, dicke Prismen und dicke Tafeln. Erstere sind für S_3O_6'' charakteristisch.*) Tetrathionat: Aus (nicht allzu) verdünnter Lösung augenblicklich charakteristische, wohlentwickelte Rhomben, manchmal mit abgestutzten stumpfen Winkeln*). Pentathionat: Wie Tetrathionat aussehend, aber löslich. Man läßt am besten verdünnte Lösungen spontan verdunsten, bis Krystalle auftreten und krystallisiert bei sehr gelinder Erwärmung um.*) SO_3'' gibt in verdünnten Lösungen einen sehr widerlichen Geruch ohne Fällung. Sehr empfindlich. Konz. Lösungen: Außerdem lange, schlanke Nadeln, beim Erwärmen leicht löslich. Beim Erkalten scheiden sich kleine, wohlgeformte Täfelchen (Endwinkel 136°) aus. Parallelauslöschung. Bisulfite ergeben weder in verdünnter noch in konzentrierter Lösung Krystalle, es tritt nur ein schwacher Mercaptangeruch auf (Unterscheidung von Sulfiten und Bisulfiten in Abwesenheit von CO_3'' und F'). S_2O_3'': Selbst in ganz verdünnter Lösung Prismen, Platten und Täfelchen (90°). Mäßige Brechung. Doppelbrechung mit Parallelauslöschung.*) SeO_3'': Lange, dünne, farblose Nadeln, ähnlich wie die aus konz. Sulfitlösungen, aber

*) Mikrophotogr. im Original. — [1]) Darstellung nach A. Bernthsen und H. Klinger, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **12**, 574 (1879). Über die beiden Modifikationen des Reagenses siehe im Original.

geruchlos (Unterscheidung von Sulfiten und Seleniten). Außer einer etwaigen Störung durch die erwähnten Ionen der Schwefelgruppe stören CN', $FeCy_6''''$, CrO_4'', MnO_4', CO_3'', ClO_4', F', Molybdate, Wolframate, Vanadate, ($FeCy_6'''$, ClO'). Die Formen sind im Original beschrieben.

Nickeläthylendiaminnitrat[1]). S_2O_6''*): In mäßig konzentrierten und verdünnten Lösungen wohlgeformte, stark brechende, feine Nadeln, Stäbe oder hexagonale Prismen. S_2O_3'': Form wie S_2O_6'', aber andere Brechungsindices ε und ω. Einzeln, in X-Form, strahlig oder unregelmäßig gruppiert. Zur Differenzierung von S_2O_3'' und S_2O_6'' bettet man in $CHBr_3$ ein, betrachtet die Beckelinie oder arbeitet nach der Halbschattenmethode. Index kleiner als der des Mediums: Dithionat; größer: Thiosulfat. Störend: AsO_4''', MnO_4', S_2O_8'', JO_4', S'', Molybdate (Formen im Original).

Luteokobaltchlorid[2]). Na- oder K-Dithionat: Nach kurzem Stehen kennzeichnende, große, hellgelbe, orthorhombische Platten und Tafeln*). Ba-Dithionat: Langgestreckte Platten oder dünne Prismen, Endwinkel 80^0 (Reagens 118^0)*). Trithionat: In mäßig konz. Lösungen sofort rechtwinklige Platten oder lattenförmige Prismen. Parallelauslöschung*). Pentathionat: In mäßig konz. Lösungen dünne vierseitige Platten und Täfelchen mit schief abgestutzten Enden. Neigung zur Übersättigung*): Störend oder maskierend: S_2O_3'': Lange, schlanke Nadeln in Strahlen, Garben oder unregelmäßigen Haufen, unlöslich (für S_2O_3'' sehr kennzeichnend); SO_4'', S_2O_8'', P_2O_7''''[3]), Molybdate, Wolframate. (Formen im Original.)

Auf Grund dieser Reaktionen gaben die Verfasser ein Schema zum Mikronachweis der Schwefelgruppe-Anionen in Gemischen an; siehe im Original.

Der Chlorsäurenachweis mit $MnSO_4$ und H_3PO_4 von F. Feigl und H. Ballaban[4]) beruht darauf, daß Chlorate in stark phosphorsaurer Lösung mit $MnSO_4$ beim Erwärmen nach der Gleichung

$$ClO_3' + 6Mn^{\cdot\cdot} + 12PO_4''' + 6H^{\cdot} = \underset{\text{violett}}{6[Mn(PO_4)_2]'''} + Cl' + 3H_2O$$

reagieren. Das ähnlich wirkende Persulfat läßt sich durch Eindampfen der schwefelsauren Lösung mit wenig $AgNO_3$ zerstören. Perjodat (ähnliche Reaktion) verhindert den Nachweis. Reagenzien: 1. Gesättigte $MnSO_4$-Lösung. 2. Sirupöse Phosphorsäure. Reagenslösung: Gemisch gleicher Teile (1) und (2). 3. 1%ige Diphenylcarbazidlösung. Ausführung: 1 Tropfen Probelösung und 1 Tropfen (1 +2) werden in einem Porzellanschälchen („Filteruntertasse") über einem Mikrobrenner kurz erwärmt und erkalten gelassen: Violettfärbung. Schwache Färbungen kann man durch einen Tropfen (3) verstärken. Erfassungsgrenze 0,05 γ ClO_3'; Grenzkonzentration 1:1000000. P. Haas.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

[1]) Bereitet durch Zusatz von Äthylendiamin zu einer wäßrigen $Ni(NO_3)_2$-Lösung (1 *g*/5 *ccm*) bis zur Violettfärbung. Von G. Spacu und P. Spacu, diese Ztschrft. **89**, 192 (1932), als Spezialreagens auf S_2O_3'' empfohlen. — *) Mikrophot. im Original. — [2]) F. Demöff, Dissertation, Hannover 1923, S. 49. — [3]) Siehe H. Behrens und P. D. C. Kley, Mikrochem. Analyse I, 4. Aufl., S. 139 (1921). — [4]) Feigl, Tü.-R., S. 301 (1935).

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Schwefels in metallischem Eisen und eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Schwefel und Kohlenstoff gibt Z. I. Kardakowa[1]) an.

Was die Bestimmung des Schwefels anbetrifft, so hängt die anzuwendende Methode davon ab, ob es sich um in Salz- oder Schwefelsäure lösliche oder unlösliche Eisenmetalle handelt. Für die ersteren empfehlen die Verfasser die Methode von W. Herwig[2]), die sie zu dem Zwecke an verschiedenen Eisenmetallen mit der Methode nach W. Schulte[3]) verglichen haben und für welche sie eine genaue Arbeitsweise angeben, da die Richtigkeit der Resultate sowohl von dem Grade der Zerkleinerung der Probe als auch von der Zeit der Erwärmung und der Konzentration der Säure abhängt. Man wägt von Weicheisen und Stahl 1 *g* des in feine Späne zerkleinerten Materials und von Gußeisen 0,5—0,25 *g* in die betreffenden Reagensgläser von 50 *ccm* (die Verfasser schlagen vor, gleich 4—6 Gläser zu beschicken), übergießt die Proben mit je 20 *ccm* des Säuregemisches, verschließt sie sofort mit den Kautschukstopfen die die Gasableitungsrohre tragen und deren Enden in die mit 50 *ccm* Kalilauge beschickten Vorlagekölbchen eintauchen. Die beschickten Reagensgläser kommen dann in ein auf 60° erwärmtes Paraffinbad, welches man im Verlaufe von 10 Minuten auf 120° erhitzt. Im Verlaufe weiterer 5 Minuten sind die Proben völlig gelöst und man entfernt dann schnell die Stopfen, spült die Gasableitungsröhren innen und außen mit destilliertem Wasser in die Vorlagen ab, gibt in diese je 1 *ccm* der frisch bereiteten Stärkelösung sowie 40 *ccm* 10%iger Schwefelsäure und titriert sofort mit Jodlösung. Man kann natürlich auch Jodlösung im Überschuß zugeben und mit Thiosulfat zurücktitrieren.

Haben sich die Proben schneller gelöst, so kann man auch vor Ablauf von 15 Minuten den Versuch abbrechen und ihn ebenso bei schwerer löslichen Metallen bis zu 20 Minuten ausdehnen. Zur Bestimmung sind folgende Lösungen erforderlich:

1. Säuregemisch, bestehend aus 1285 *ccm* Salzsäure (D 1.19), 125 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) und 1090 *ccm* Wasser.

2. Kalilaugen: a) 6 *g* KOH zum Liter gelöst, für leicht lösliche Metalle und b) 24 *g* KOH zum Liter gelöst, für schwer lösliche Metalle,

3. 10%ige Schwefelsäure,

4. Jodlösung, hergestellt durch Lösen von 0,7928 *g* frisch sublimierten Jods und 2 *g* KJ in 10 *ccm* Wasser, die dann mit Wasser auf 1 *l* gebracht wird. Bei 1 *g* Einwage entspricht 1 *ccm* dieser Jodlösung 0,01% Schwefel,

5. Thiosulfatlösung: 1,5480 *g* Thiosulfat zum Liter gelöst,

6. 0,5%ige Stärkelösung.

Für die gleichzeitige Bestimmung von Schwefel und Kohlenstoff in unlöslichen Metallen haben Gerke und Kardakowa die Methode nach

---

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 977 (1934); siehe auch F. Gerke, vergl. diese Ztschrft. **99**, 76 (1934). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **84**, 44 (1931). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **46**, 327 (1907).

A. Vita[1]) benutzt, die darauf beruht, daß das Metall im elektrischen Ofen im Sauerstoffstrom verbrannt wird und die gebildeten Gase von SO_2 und SO_3 in einer farblosen Lösung von Kaliumjodid und -jodat aufgefangen werden, in der sie nach folgender Gleichung reagieren:

$$KJO_3 + 5\,KJ + 3\,SO_2 = 3\,K_2SO_3 + 3\,J_2,$$
$$KJO_3 + 5\,KJ + 3\,SO_3 = 3\,K_2SO_4 + 3\,J_2.$$

Diese Reaktionen benutzten die Verfasser auch gleichzeitig zur colorimetrischen Bestimmung des Schwefels, wobei sie Standardlösungen herstellten, die Schwefelgehalten von 0,005, 0,01, 0,015, 0,02% usw. bis 0,1% entsprachen. Da die Jodlösungen aber nicht haltbar sind, benutzten sie als Vergleichslösungen Mischungen von wäßrigen Lösungen von Bichromat und Kobaltnitrat, die sie in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrten. Zum colorimetrischen Vergleich eignen sich jedoch nur Metalle mit Schwefelgehalten unter 0,12%, da sonst die Farbe der Jodlösung zu dunkel wird. Die Bestimmungen werden nach den gemachten Erfahrungen in der Weise ausgeführt, daß man 1 *g* der zu feinen Spänen zerkleinerten Substanz auf dem ausgeglühten Schiffchen mit 0,5 *g* metallischem Zinn versetzt, in ein Porzellanrohr bringt und dieses in einem elektrisch geheizten Verbrennungsofen, der bis auf 1250—1350° erhitzt worden ist, hineinschiebt. Nach 1 Minute leitet man einen Sauerstoffstrom durch, der durch ein mit Calciumchlorid und ein mit Phosphorpentoxyd beschicktes U-Rohr getrocknet wird und vorher darauf zu prüfen ist, daß er aus der Jodatjodidlösung kein Jod freimacht. Am anderen Ende des Verbrennungsrohres ist noch ein mit ausgeglühtem Seesand beschicktes U-Rohr angebracht, aus welchem dann der Gasstrom in kleine Waschflaschen eintritt, von denen die erste 20 und die zweite als Kontrolle 10 *ccm* der Jodatjodidlösung enthält. Innerhalb von 5—10 Minuten ist die Verbrennung beendet; man gibt dann den Inhalt der beiden Waschflaschen in ein Reagenzglas, spült sie mit 5 *ccm* Wasser nach, die man gleichfalls in das Reagensglas gibt, und colorimetriert oder man titriert das freigewordene Jod mit Thiosulfat. Dazu sind an Lösungen erforderlich:

1. Eine Lösung von 30 *g* KJ und 3 *g* KJO_3 im Liter.
2. Eine Lösung von 1,5480 *g* Thiosulfat im Liter, 1 *ccm* entspricht 0,01% Schwefel.
3. Zur colorimetrischen Bestimmung Vergleichslösungen für Gehalte von 0,005—0,1% Schwefel.

Will man den Kohlenstoff gleichzeitig bestimmen, so verbindet man die zweite (Kontroll-) Waschflasche mit der Meßpipette eines Apparates zur gasvolumetrischen Bestimmung und mißt die gebildete Kohlensäure in üblicher Weise. Die Versuche, die mit 14 verschiedenen Proben, sowohl nach dieser Methode als auch zur Schwefelbestimmung nach der Methode nach Schulte und zur C-Bestimmung mit der Apparatur nach Würtz ausgeführt wurden, zeigten, daß auf diese Weise durchaus gute Resultate sowohl für den Schwefel, als auch für den Kohlenstoffgehalt erhalten werden können. W. Dehio.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **77**, 270 (1929); **84**, 195 (1931).

Zur maßanalytischen Bestimmung von Zink in Magnesiummetall und in Legierungen nach Art des „Elektron" hat I. J. Gamzulow[1]) die von R. Lang[2]) ausgearbeitete Methode mit Erfolg benutzt. Gamzulow übergießt 1 *g* des Metalles mit 75 *ccm* Wasser und setzt allmählich verdünnte Schwefelsäure (1:4) bis zur völligen Auflösung des Metalls zu; nach weiterer Zugabe von 5 *g* festem Kaliumsulfat erwärmt er bis zur Lösung desselben, neutralisiert bis zur eintretenden Trübung, die durch Zugabe einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure wieder entfernt wird, und fügt (je nach dem zu erwartenden Zinkgehalt) 0,5—2 *g* Kaliumjodid hinzu sowie auch in Mengen von 1—2 *ccm* die Ferricyankaliumlösung. Das ausgeschiedene Jod titriert man mit Thiosulfat zurück, bis nach erneuter Zugabe von Ferricyankalium keine Blaufärbung mehr auftritt. Mangan und Aluminium stören die Titration nicht, doch müssen Schwermetalle vorher aus der Lösung entfernt werden. W. Dehio.

Eine gravimetrische Bestimmung von Vanadin mit Ammonbenzoat und von Titan mit Tannin hat F. M. Schemjakin[3]) ausgearbeitet. Bei der ersten Bestimmung stören Mg, Al, Cu, Mo, Wo und Ti nicht, falls letzteres nicht in größeren Mengen zugegen ist, während Fe und Cr die Bestimmung stören. Zur Ausführung der Vanadinbestimmung setzt man zu 25 *ccm* einer Lösung, die 0,10—0,15 *g* 5wertiges Vanadin enthält, 10 *ccm* 2 n-Salzsäure zu, erhitzt zum Kochen und reduziert das Vanadin durch tropfenweise Zugabe von Ammonsulfid, bis sich die Farbe der Lösung nicht mehr ändert. Hierauf gibt man soviel einer heißen, kalt gesättigten Lösung von Ammonbenzoat zu, daß auf je 0,10—0,15 *g* des 5wertigen Vanadins 1 *g* festes Salz kommt, und kocht die Lösung mit dem grüngelben Niederschlag noch 2—3 Minuten. Nach 3—4 Stunden filtriert man den Niederschlag ab und wäscht ihn mit einer gesättigten Lösung von Benzoesäure (0,37 *g* auf 100 *ccm* Wasser) aus. Den ausgewaschenen Niederschlag trocknet man bei 100—120°, verascht und wägt das zurückbleibende Vanadinpentoxyd.

Ferrovanadin löst man in Salpetersäure auf dem Wasserbad, kocht 2—3 Minuten, kühlt auf 60° ab und fällt das Eisen mit Ammoniak. Das Vanadin bestimmt man dann im Filtrat nach obiger Methode. Die Carbide von Titan und Vanadin lassen sich durch Sodaschmelze zerlegen. In der neutralisierten Lösung kann man dann das Vanadin bestimmen.

Nach dem Prinzip der Methode von P. N. Das-Gupta[4]), welcher Titan colorimetrisch mit Gallussäure in Gegenwart von Natrium- oder Ammonacetat bestimmt, hat Schemjakin ein gravimetrisches Verfahren ausgearbeitet, das — im Vergleich mit der o-Oxychinolinmethode — gute Werte gibt. Man verdünnt dazu 10 *ccm* einer Titanchloridlösung [die in 1 *ccm* etwa 2,005 *g*[5]) Titan enthält] in einem 500 *ccm*-Becherglas auf 250 *ccm*, erwärmt dieselbe und setzt unter Umrühren 100 *ccm* einer

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 984 (1934). — [2]) Diese Ztschrft. **93**, 21 (1933). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 986 (1934). — [4]) Journ. Indian. Chem. Soc. **6**, 855 (1929); vergl. diese Ztschrft. **83**, 213 (1931). — [5]) Diese Angabe dürfte wohl auf einem Druckfehler beruhen, denn zu den Vergleichsanalysen sind nur Mengen von 8—20 *mg* angewendet worden.

2%igen oder 50 *ccm* einer 4%igen Tanninlösung und 30 *ccm* einer 40%igen Ammonacetatlösung zu, wobei ein rotgelber voluminöser Niederschlag ausfällt. Nach dem Abkühlen filtriert man unter Absaugen durch ein Filter mit Platinkonus und wäscht den Niederschlag mit 1%iger Ammonacetatlösung so lange nach, bis das Fitrat farblos abläuft. Dann trocknet man bei 100—120°, verascht und bringt das Titandioxyd zur Wägung.

W. Dehio.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

W. Dehio. H. Brückner. F. Neumüller.

Zur Kontrolle der Ammoniak-Oxydation bei der Herstellung von Salpetersäure beschreibt S. Juschtschenko[1]) einen Apparat, mit dessen Hilfe und unter Anwendung der von ihm hergestellten Nomogramme es schnell möglich ist, die Ammoniakmengen des Luftgemenges vor und nach dem Passieren der Platinkontakte zu ermitteln. Eine Wiedergabe der von ihm dazu hergestellten Nomogramme sowie der Tabelle zur Berechnung des durch den Kontaktprozeß oxydierten Ammoniaks ist hier nicht möglich. Bei diesem Verfahren ist nach den angegebenen Berechnungen die Fehlergrenze eine geringere als bei den gewöhnlichen Methoden.

Der von Juschtschenko empfohlene Apparat besteht aus einem Rundkolben von 1,5—2 *l* Fassungsvermögen und besitzt einen luftdicht aufgesetzten Hahntrichter, welcher unterhalb seines Hahnes (D) noch ein seitlich rechtwinkelig angebrachtes Rohr mit einem Hahn (F) besitzt. Zuerst evakuiert man bei geschlossenem Hahn (D) den Kolben bis zur Erreichung eines hohen Vakuums, schließt dann Hahn (F), füllt den Trichter mit Wasser und läßt von letzterem so viel als möglich durch (D) in den Kolben einfließen. Dann wird Hahn (D) geschlossen, der Trichter entleert und der Kolben mit dem Wasser gewogen. Dieses Gewicht (P) dient als Grundlage für die nachfolgenden Bestimmungen:

Zur Ausführung derselben trocknet man den Kolben, evakuiert ihn wieder bis zu demselben Vakuum und läßt dann durch (F) das Gemisch von Luft und Ammoniak (vor dem Kontakt) einströmen. Hierauf läßt man dann wieder so viel als möglich Wasser einfließen, sättigt es durch Umschütteln mit Ammoniak, öffnet dann noch auf 1 Minute den Hahn (D), damit noch etwas Wasser zufließen kann, und wägt den Apparat nach Entleeren des Trichters. Dieses Gewicht (p) ist um so geringer, je weniger Wasser in den Kolben eingeflossen ist, und von letzterem ist wieder so viel weniger eingeflossen, als sich inertes Gas im Kolben befindet. Da das spezifische Gewicht des Wassers = 1 ist, so ist, da man das Gewicht des inerten Gases vernachlässigen kann, P — p = Volumen des inerten Gases in Litern. Dann entfernt man den Stopfen mit dem Hahntrichter, spült mit Wasser ab und titriert den Kolben-

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 989 (1934).

inhalt mit 0,2 n-Salzsäure. Bezeichnet man die Anzahl der verbrauchten *ccm* 0,2 n-Salzsäure mit v, so beträgt die Menge des Ammoniaks $\frac{v}{5000}$ Gramm-Äquivalente. Das Volumen dieser Menge unter normalen Bedingungen würde sein: $\frac{22{,}4\ v}{5000} = 0{,}00448\ v\ l$.

Das Volumen unter normalen Bedingungen wäre

$$\frac{(P - p)\ (H - h) \cdot 273}{760\ (273 + t)} = (P - p)\ f,$$

wobei f = der Faktor zur Berechnung unter normalen Bedingungen ist, der aus folgender Gleichung erhalten wird:

$$\frac{(H - h) \cdot 273}{760\ (273 + t)}.$$

In diesen Gleichungen bedeuten: H den Barometerstand bei der Ausführung der Bestimmung, h den Partialdruck des Wasserdampfes, der bei der jeweiligen Temperatur des Laboratoriums die Atmosphäre sättigt, t die Temperatur des Arbeitsraumes. Für diese Berechnung wird ein Nomogramm gegeben, welches es gestattet, den Faktor (f) schnell abzulesen. Zur Analyse des — nach dem Passieren des Kontaktes — vorhandenen Luftgemenges verfährt man in derselben Weise, wie oben gesagt, nur mit dem Unterschied, daß man den Kolbeninhalt zuletzt mit 0,2 n-Natronlauge titriert. Zur Vereinfachung aller Berechnungen sei auf die der Arbeit beigegebenen Nomogramme verwiesen.

W. Dehio.

Mineralöl. Die getrennte Bestimmung der Neutralisations- und Verseifungszahl von Mineralölen nach den Vorschriften DIN DVM 3658 und 3659[1]) bedingt einen erheblichen Verbrauch an Äthylalkohol und Arbeitsaufwand. Eine merkliche Vereinfachung kann nach einem Vorschlag von G. Elteste[2]) durch folgende Abänderung des Verfahrens erreicht werden, bei der beide Bestimmungen mit derselben Einwage ausgeführt werden:

Man wägt in Übereinstimmung mit den DIN DVM-Normen 10 *g* Öl in einem Baaderschen Verseifungskolben[3]) ab und löst es in 75 *ccm* der blauen Lösung (7,5 *g* Alkaliblau 6 B zur Analyse, 1000 *ccm* Reinbenzol, 500 *ccm* 96%iger Alkohol) auf. Durch Titration aus einer genau geeichten 25 *ccm*-Bürette titriert man zunächst vom Nullpunkt an mit alkoholischer 0,1 n-Kalilauge zwecks Bestimmung der Neutralisationszahl. Daraufhin verfährt man entsprechend der bisherigen Vorschrift, das heißt, man verseift mit 25 *ccm* alkoholischer 0,1 n-Kalilauge am Rückflußkühler und titriert den Alkaliüberschuß zurück. Der Blindversuch wird in genau derselben Weise ohne Öl vorgenommen. Nach Feststellung der verbrauchten *ccm* Lauge läßt man die Bürette weiter bis zum 25 *ccm*-Strich leer laufen, wobei die Leerlaufzeit von etwa 1 Minute möglichst gleich-

[1]) Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf; Beuth-Verlag G. m. b. H., Berlin. — [2]) Chem. Ztg. **59**, 69 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **93**, 362 (1933).

mäßig eingehalten werden soll. Die Berechnungen bleiben unverändert. Auf diese Weise kann man die Neutralisationszahl-Bestimmung einfach und ohne Einbuße an Genauigkeit bei der eigentlichen Verseifungszahlprobe nebenher mit ausführen.

Zwecks Absorption des bei der Schwefelbestimmung von Mineralölen nach der Lampenmethode[1]) gebildeten Schwefeldioxyds haben N. A. Orlow und A. S. Broun[2]) an Stelle des sonst gebräuchlichen Wasserstoffsuperoxyds Kaliumbichromat verwendet. Die Oxydation des Schwefeldioxyds erfolgt hierbei nach der Reaktionsgleichung

$$K_2Cr_2O_7 + 8\,HCl + 3\,SO_2 = 2\,KCl + 2\,CrCl_3 + 3\,H_2SO_4 + H_2O.$$

Die Absorption geschieht in zwei nacheinander geschalteten Waschflaschen, von denen die erste mit 12 *ccm* 0,25 n-Kaliumbichromatlösung und 3 *ccm* 25%iger Salzsäure, die zweite mit dem doppelten Volumen dieser Lösungen beschickt wird. Zur Verbrennung in der Lampe gelangen 0,4—0,8 *g* Öl, die bei höherem Schwefelgehalt mit schwefelfreiem Benzin verdünnt werden müssen. Nach der Verbrennung wird der Docht mit schwefelfreiem Benzin ausgebrannt und die vorgelegte Absorptionslösung nach Zugabe von Kaliumjodid mit Thiosulfat titriert. Salzsäure- und Ammoniakdämpfe in der Raumluft sind ohne Einfluß auf das Analysenergebnis.

Für die Bestimmung des mittleren Molekulargewichts von Mineralölen und polymerisierten Kohlenwasserstoffen eignet sich nach Untersuchungen von M. Lerer[3]) am besten die Gefrierpunktserniedrigungsmethode. Für Öle von mittlerem Molekulargewicht wird zweckmäßig Nitrobenzol, für solche von hohem Molekulargewicht Benzol als Lösungsmittel verwendet. Da infolge von Assoziationserscheinungen das Molekulargewicht je nach der Konzentration verschieden ist, stellt man eine Molekulargewichts-Konzentrationskurve auf. Für Molekulargewichtsbestimmungen von Paraffin und besonders von schweren Kohlenwasserstoffen hat sich auch Dioxan als geeignet erwiesen.

Die mittels der Viscositäts- und Dampfdruckerniedrigungsmethode erhaltenen Versuchswerte waren weniger befriedigend.

Eine Prüfmaschine für Schmieröle nach H. Hohenschutz[4]) beruht auf folgendem Prinzip. In ein mit gleichbleibender Umlaufgeschwindigkeit und konstantem Druck laufendes Lager wird eine abgemessene Ölmenge gegeben; dann bestimmt man die Zeit, in der die Temperatur so weit gestiegen ist, daß die Reibung einen bestimmten Wert überschreitet. Das Drehmoment der Reibung wird auf ein Pendel übertragen, das selbsttätig bei einem bestimmten Ausschlag die Maschine und gleichzeitig eine Meßuhr zum Stillstand bringt.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **85**, 236 (1931). — [2]) Chem. festen Brennstoffe (russ.) **4**, 380 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3879 (1934). — [3]) Ann. Office nat. Combustibles liquides **9**, 511 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2636 (1934). — [4]) World Petrol. Congr. 1933, Proceed. **2**, 396 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2332 (1934).

Über die Bewertung von Motorenschmierölen nach dem Kohlenrückstand im Vergleich mit der Conradsonschen Zahl[1]) hat J. Formánek[2]) berichtet. Bei den üblichen Verdichtungsverhältnissen entspricht die Menge des Kohlenstoffrückstandes, der beim Verbrennen des Öls im Motor gebildet wird, nicht der Kohlenstoffmenge, die durch Verbrennen des Öls nach der Methode von Conradson erhalten wird. Die Menge des gebildeten Kohlenstoffs ist im einzelnen abhängig von dem Verdichtungsverhältnis des Motors, der Art der Kühlung, der Belastung und der Zahl der Umdrehungen. Je nach der Beschaffenheit des Öls ist der Kohlenstoffrückstand ferner entweder hart und trocken oder weich.

Eine neue Prüfmethode zur Bestimmung der Alterungsbeständigkeit von Schmierölen haben B. Guthrie, R. Higgins und D. Morgan[3]) ausgearbeitet. Das Verfahren wird wie folgt durchgeführt: 150 *ccm* des zu untersuchenden Öles werden in einem elektrisch geheizten Ölbad 5 Stunden lang auf 176° erhitzt. Während dieser Zeit werden 2,2 *l* Sauerstoff/Stde. durchgeleitet. Von dem Öl werden vor und nach der Alterungsprüfung die kinematische Zähigkeit bei 54,4°, der Conradsontest, die Schlammzahl und die Neutralisationszahl bestimmt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse werden mit denen zweier anderer Öle verglichen, von denen das eine hinsichtlich seiner Lebensdauer und Schmierfähigkeit im Betrieb befriedigende, das andere dagegen unbefriedigende Werte erhalten läßt. Aus der Summe der vier Faktoren für die Eigenschaftsänderung der Öle erhält man den sogenannten Stabilitätsfaktor und nach Teilung desselben durch 4 die Stabilitätszahl. Die letztere schwankte für kalifornische Öle zwischen 13 und 86, für pennsylvanische Öle zwischen 12 und 25.

Bei der Beurteilung der Aktivität von in der Mineralölreinigung verwendeten Bleicherden sind nach B. M. Rybak[4]) folgende Bestimmungen vorzunehmen. Zwecks Feststellung der hydrolytischen Acidität, die jedoch in keinem einfachen Verhältnis zur Bleichkraft steht, werden 20 *g* Bleicherde in einem Meßkolben mit 100 *ccm* n-Natriumacetatlösung 10 Minuten lang geschüttelt; daraufhin filtriert man die obere klare Flüssigkeitsschicht durch ein trockenes Faltenfilter und titriert 25 *ccm* des Filtrats mit 0,1 n-Natronlauge. Zum Bleichen erhitzt man die Öle zweckmäßig 20 Minuten mit der Erde auf 160°. Die Bestimmung der Feuchtigkeit der Erde erfolgt durch 3stündiges Erhitzen auf 220°.

Für die Untersuchung des bei der Schmierölraffination anfallenden Säuregoudrons haben B. M. Rybak und I. Bljumin[5]) folgende Analysenmethothe ausgearbeitet:

[1]) U. S. Government Master Specification for Lubricants and liquid Fuels, Technical Paper 323 B, Washington 1927. — [2]) Automobiltechn. Ztschrft. **37**, 398 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2332 (1934). — [3]) Nat. Petrol. News **26**, Nr. 32, 22 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2332 (1934). — [4]) Petrol.-Ind. Aserbaidshan (russ.) **14**, 25 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3879 (1934). — [5]) Petrol.-Ind. Aserbaidshan (russ.) **14**, 27 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3880 (1934).

Zwecks Feststellung der Gesamtacidität werden 2 *g* Säureteer in 75 *ccm* eines neutralisierten Alkohol-Benzolgemisches gelöst. Das Titrationsende läßt sich hierbei gegen Ende der Analyse infolge der Schichtentrennung leicht beobachten. Wenn die Lösung jedoch zu tief gefärbt ist, werden vor der Titration noch 50 *ccm* neutralisierte Natriumsulfatlösung zugegeben.

Für die Bestimmung der freien Schwefelsäure werden 1,5—2 *g* des Säureteers in 50 *ccm* Chloroform oder Benzol gelöst. Die freie Schwefelsäure wird mittels einer neutralen warmen Natriumsulfatlösung ausgewaschen. Die erhaltene wäßrige Lösung wird darauf gegen Methylorange als Indikator mit 0,5 n-Kalilauge titriert. Diese Methode beruht darauf, daß die Sulfosäuren sowie Schwefelsäureester in wäßriger Salzlösung praktisch unlöslich sind.

Für die Bestimmung der Öle und Harzstoffe werden 2,5—3 *g* des Säureteers in 50 *ccm* Benzol gelöst; wie im vorhergehenden wird die freie Schwefelsäure zunächst mit einer warmen Natriumsulfatlösung ausgewaschen. Kolben und Trichter werden je mit 5—10 *ccm* Alkohol-Benzolgemisch ausgespült; die Lösung wird mit der Benzolschicht in einem Scheidetrichter vereinigt. Nunmehr filtriert man die Lösung durch ein Faltenfilter, dampft das Filtrat auf dem Wasserbad ein und trocknet den Rückstand bei 120°.

Zur Bestimmung des Gehaltes des Säureteers an Neutralöl wird eine Probe zunächst 20 Minuten lang mit 50 *ccm* Alkohol am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, die Lösung mit überschüssiger 2 n-Kalilauge versetzt und weitere 10 Minuten gekocht. Daraufhin verdünnt man den Alkohol auf 50% Gehalt, schüttelt die Seifenlösung mehrere Male mit Petroläther aus, filtriert die Lösung durch fünf übereinander gestellte, mit geglühtem Floridin (Bleicherde) gefüllte Trichter, um etwaige Harze zu entfernen, verdampft den Petroläther und bestimmt die Menge des erhaltenen Neutralöls durch Wägung.

Für die Wasserbestimmung werden 10 *g* Säureteer in 100 *ccm* Solventnaphtha gelöst und mit einer abgemessenen Menge überschüssiger konz. Natronlauge versetzt. Daraufhin destilliert man das Gemisch aus einem Metallkolben, bis dessen Boden schwach glüht. Die Berechnung des Wassergehaltes erfolgt unter Berücksichtigung der mit der Natronlauge zugesetzten und der bei der Neutralisation gebildeten Wassermenge.

H. Brückner.

Seifen. Eine Methode zur Bleibestimmung in Schmierfette und Öl enthaltenden Bleiseifen haben A. D. Bauer und C. S. Ford[1]) ausgearbeitet und wie folgt beschrieben: 10 *g* der Probe werden in eine Porzellanschale eingewogen, vorsichtig entzündet und bis zur Trockne abgebrannt. Der Rückstand wird sodann mit konz. Schwefelsäure bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen abgeraucht. Man fügt dem Rückstand einige Tropfen konz. Salpetersäure hinzu und wiederholt das

[1]) Nat. Petrol. News **25**, 37 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3222 (1933).

Abrauchen mit konz. Schwefelsäure solange, bis alle organische Substanz zerstört ist und ein rein weißer anorganischer Rückstand zurückbleibt. Zur Entfernung der Nitrate wird nochmals mit Schwefelsäure abgeraucht. Der Schaleninhalt wird sodann mit einer alkalischen Ammoncitratlösung 2 Stunden digeriert. Sobald dann alles Blei als Bleiacetat in Lösung gegangen ist, wird filtriert, das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt und so lange gekocht, bis alle Essigsäure entfernt ist und das Bleisulfat sich zusammengeballt hat. Hierauf wird filtriert und der Rückstand verascht, geglüht und gewogen. Berechnet wird als Bleioleat, wenn man die Fettsäure, an die das Blei gebunden ist, nicht feststellen konnte, was bei emulgierten Cylinderölen leicht der Fall sein kann.

Eine Methode zur Wasserbestimmung in Seifen haben A. K. Church und J. H. Wilson[1]) veröffentlicht. Enthält eine Seife größere Mengen Wasserglas, so kann das übliche Trocknungsverfahren (Dampftrockenschrank) nicht angewendet werden. Die Verfasser haben für diesen Fall eine Methode ausgearbeitet, die im wesentlichen der Xylolmethode gleicht. Um das lästige Schäumen zu verhindern, verwendet man geschmolzenes Natriumacetat. Die Methode wird wie folgt ausgeführt: 20 *g* Seife werden in einen im Original abgebildeten Apparat gebracht, mit 10 *g* Natriumacetat und 100 *ccm* Xylol versetzt und sodann wie üblich destilliert. Damit jedoch kein Wasser in dem oberen Teil der Vorlage zurückgehalten wird, ist an dem Kühler eine Kupferspirale angeschmolzen, von der das Wasser direkt in den graduierten Teil der Vorlage abtropft. Enthält die Seife $NaHCO_3$, so muß eine Korrektur vorgenommen werden, und zwar entsprechend der Gleichung

$$2\,NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O.$$

Versuche zur praktischen Verwertung einer bekannten Eigenschaft der Saponin- und Seifenlösungen wurden von P. A. Popow[2]) ausgeführt. Der Verfasser hat experimentell nachgewiesen, daß Saponin- und Seifenlösungen die Fähigkeit besitzen, das Hindurchtreten von Tierkohlepulver in 4%iger Aufschwemmung durch sonst dichte Filter in einer der Konzentration proportionalen Menge zu bewirken. Popow schlägt nun vor, diese Tatsache als Maßstab für den Handelswert von Seifen, die Aktivität von Saponinpräparaten, den Gehalt saponinhaltiger Drogen, den pathologischen Gehalt des Harns an ähnlich wirkenden Stoffen, wie z. B. Gallensekret usw., zu verwenden. Ausdruck der Aktivität im obigen Sinne ist die Konzentration des Stoffes, welche eben noch imstande ist, obiges Phänomen zu bewirken. Diese „Grenzdurchlässigkeit" wurde an einer Reihe derartiger Stoffe, insbesondere saponinhaltiger Drogen, bestimmt. Nähere Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen.

Eine Betriebsmethode zur Bestimmung des Glycerins in Seifenunterlaugen hat. J. Davidsohn[3]) ausgearbeitet und wie folgt

[1]) Soap **7**, Nr. 11, 35 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1018 (1932). — [2]) Pharm. Presse **38**. Wiss. prakt. Heft 87—89 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2168 (1933). — [3]) Seifensieder-Ztg. **59**, 490 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 2560 (1932).

beschrieben: Man erwärmt 100 *g* Unterlauge, säuert mit Salzsäure an, filtriert die abgeschiedenen Fettsäuren ab, macht das Filtrat mit Soda schwach alkalisch und dampft ein. Den Rückstand, der zum größten Teil aus Kochsalz, Spuren von Soda und Glycerin besteht, nimmt man mit absolutem Alkohol auf, filtriert und dampft das Filtrat abermals ein. Der Rückstand wird bei 90—95° getrocknet und gewogen.

Bezugnehmend auf die Arbeit von Davidsohn hat G. Knigge[1]) eine Methode zur Bestimmung des Glycerins in flüssiger Seife ausgearbeitet. 100 *g* flüssige Seife werden mit 2 n-Salzsäure neutralisiert. Die abgeschiedenen Fettsäuren filtriert man ab, dampft das Filtrat ein, behandelt den so erhaltenen Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und Äther (1:1), filtriert und dampft das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird nochmals mit Wasser aufgenommen, die etwa noch vorhandenen Fettsäuren werden zur Abscheidung gebracht und abfiltriert, das Filtrat wird eingedampft. Man extrahiert den Rückstand abermals mit einem Alkohol-Äthergemisch (1:1), filtriert, dampft ein, trocknet und wägt. Auf diese Weise ist es möglich, das Glycerin auch neben Zucker und Alkohol zu bestimmen.

Über die Bestimmung des Neutralfettes in Seifen hat E. Walter[2]) einen Bericht veröffentlicht, in dem er darauf hinweist, daß die in den „Einheitsmethoden" der Wizöff[3]) beschriebene Methode zur Neutralfettbestimmung in Seifen Ungenauigkeiten enthält. Nach Ansicht des Verfassers ist die von Bergell ausgearbeitete Methode besser. Dieselbe wird ausgeführt, indem man 20 *g* Seife vorsichtig mit 0,5 n-Schwefelsäure zerlegt und sodann die in Petroläther gelösten Fettsäuren in Kaliseifen überführt. Dabei ist zu beachten, daß ein Alkaliüberschuß vermieden wird. Die Seifen werden mit Petroläther geschüttelt, der Petroläther wird abgedunstet, der Rückstand in neutralisiertem Äther-Alkohol aufgenommen und die erhaltene Lösung mit 0,1 n-Kalilauge titriert. Nach Zusatz von weiteren 3 *ccm* 0,5 n-Kalilauge wird der Äther verdampft, und durch weiteres Erwärmen das Neutralfett verseift. Hierauf werden die aus dem Neutralfett stammenden Fettsäuren mit 0,5 n-Schwefelsäure abgeschieden, in Äther aufgenommen, ausgewaschen, filtriert, in Alkohol gelöst und mit 0,1 n-Kalilauge titriert. Die Genauigkeit der Methode beträgt 0,01%.

Über Soapstockanalyse und Neutralölverlust hat F. Wittka[4]) eine Arbeit veröffentlicht, in der er darauf hinweist, daß längeres Kochen des Soapstockes mit Mineralsäure zwecks Abscheidung der Raffinationsfettsäuren, zu einer Nachspaltung des Neutralölanteiles führen kann. An Hand von 15 Analysen hat der Verfasser nachgewiesen daß die Äthermethode (Zersetzung der Seife mit Säure in Gegenwart von Äther) die niedrigsten Werte für freie Fettsäuren liefert, während ein

[1]) Deutsch. Parfüm-Ztg. **19**, 197 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1804 (1933). — [2]) Seifensieder-Ztg. **58**, 759 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 890 (1932). — [3]) Wissenschaftliche Zentralstelle für Öl- und Fettforschung. — [4]) Allgem. Öl- u. Fett-Ztg. **29**, 9 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2401 (1932).

längeres Kochen des Soapstockes mit Mineralsäure mitunter bis zu 6% höhere Werte für die freien Fettsäuren ergibt. Auf Grund dieser Versuche schlägt der Verfasser vor, den Soapstock mit Wasser zu verdünnen und so lange mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zu rühren, bis die Emulsion dünnflüssig wird, und dann durch 2—5 Minuten langes Erhitzen die Seife zu zersetzen. Diese neue Methode liefert zwar etwas höhere Gehalte an freien Fettsäuren als die Äthermethode, jedoch geringere Fettsäuregehalte im Gegensatz zur alten Methode. Diese Feststellung ist insofern von Wichtigkeit, als dadurch die in Ölraffinerien entstehenden größeren Neutralölverluste ihre Aufklärung gefunden haben.

Die Extraktion des Unverseifbaren und Unverseiften aus alkoholischen Seifenlösungen haben J. Davidsohn und E. J. Better[1]) eingehend studiert. Insbesondere haben die Verfasser zahlreiche Versuche über die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen (Leichtöl, Schweröl) und Cholesterin in Alkohol in Gegenwart von Alkali und Säuren, ferner in alkoholischen Seifenlösungen ausgeführt und dabei den Einfluß der Alkalität der Seifenlösung auf die Löslichkeit der Seifen in Petroläther studiert. Auf Grund dieser ausführlichen Studien haben die Verfasser dann folgende Arbeitsweise für die Bestimmung des Unverseifbaren in Fetten ausgearbeitet: Die Substanz wird wie üblich verseift und sodann neutralisiert und mit einem Überschuß von 2 *ccm* 0,5 n-Kalilauge versetzt. Nach 2maliger Extraktion mit Petroläther werden die Petrolätherauszüge filtriert und gegebenenfalls mit Natriumsulfat getrocknet. Der so erhaltene Verdampfungsrückstand war stets von Seife frei und konnte durch Refraktion auf Fettsäureäthylester geprüft werden.

Über die Kieselsäure in Sol- und Gelform im Zusammenhang mit der Analyse von wasserglashaltiger Seife hat K. Scheringa[2]) einen Bericht veröffentlicht. Handelt es sich um Seifen mit niedrigem Wasserglasgehalt, so erübrigt sich eine Scheidung mit Alkohol. Die Fettsäurebestimmung kann direkt durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern vorgenommen werden. Zur Bestimmung des Wasserglases erhitzt man 5 *g* Seife im Porzellanschälchen auf großer Flamme, bis keine brennbaren Gase mehr entweichen. Es ist dabei nicht notwendig, daß die Kohle vollständig verbrannt wird. Die weitere Bestimmung der Kieselsäure wird dann wie üblich durchgeführt, wobei noch zu bemerken ist, daß ein wiederholtes Austrocknen überflüssig ist. Bei der Berechnung der Soda aus dem Alkaliverbrauch kann das Äquivalentgewicht von trockenem Wasserglas mit 150 eingesetzt werden.

Über Oberflächenspannungstitration von Seifenlösungen berichtet Per Ekwall[3]). Er hat sich vor allem mit der Frage befaßt, ob die durch Zusatz von Mineralsäure bewirkte Konstitutionsänderung von Seifenlösungen (Natrium-Oleat, -Myristat, -Laurat) charakteristische

[1]) Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **38**, 291 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1174 (1932); vergl. hierzu diese Ztschrft. **88**, 382 (1932). — [2]) Chem. Weekbl. **29**, 37 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 2252 (1932). — [3]) Acta Acad. Aboensis math. physic. **7**, Nr. 11, 1 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3507 (1933).

Änderungen der Oberflächenaktivität hervorruft. Die zur Beantwortung dieser Frage angestellten Versuche wurden wie folgt durchgeführt: 10—30 *ccm* Seifenlösung wurden in eine flache Glasschale pipettiert und aus einer in 0,01 *ccm* geteilten Mikrobürette mit 0,1 n- (in einigen Fällen n-) Salzsäure in kleinen Portionen versetzt. Nach jedem Zusatz wurde dann die Oberflächenspannung nach 1 Minute mit einem Nouy-Tensiometer gemessen. Durch den Salzsäurezusatz wird die Seife zunächst unter Bildung von NaCl zersetzt: enthält die Lösung genügend Seife, so verbindet sich die entstandene Fettsäure mit dem neutralen Salz zu saurer Seife. Durch weiteren Zusatz von Salzsäure erreicht der Gehalt an neutraler Seife zunächst ein Minimum, um erst wieder zu sinken, wenn die gesamte saure Seife unter Abscheidung von Fettsäure zersetzt wird. Die Oberflächenspannung der Titrationslösung bleibt zu Beginn des Salzsäurezusatzes ziemlich konstant, steigt jedoch später langsam an. Es folgt dann ein Gebiet, in dem schon geringe Zusätze von Salzsäure eine große Steigerung der Oberflächenspannung bewirken. Dieser Steigerung folgt dann wieder ein ziemlich konstantes Gebiet. Den Endpunkt der Titration erkennt man aus dem scharfen Knickpunkt der Kurve. Diese von Ekwall ausgeführten Messungen zeigen einwandfrei, daß zwischen Oberflächenspannung und Konstitutionsänderung ein Zusammenhang besteht. Die Oberflächenspannungs- und Leitfähigkeitstitration läßt sich leicht zur Bestimmung des Seifengehaltes einer Lösung verwenden und erscheint besonders angebracht bei der Ultrafiltration von Seifenlösungen.

Über eine Schnellmethode zur Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration (p_H-Bestimmung) hat H. Janistyn[1]) berichtet. Der Verfasser ist der Ansicht, daß für die Bestimmung der Reaktion der Seife beim Waschen die p_H-Bestimmung die einzige zum Ziel führende Methode ist. Am geeignetsten für diese Messungen ist das Foliencolorimeter nach P. Wulff[2]). An Hand von zahlreichen Untersuchungen hat der Verfasser festgestellt, daß der p_H-Wert von Toilettenseifen, Rasierseifen und flüssigen Seifen zwischen 9,0—10,2 liegt. Ferner konnte die Beobachtung gemacht werden, daß zwischen den p_H-Werten der Schäume und denen der Lösungen ein Unterschied besteht, und zwar liegt der p_H-Wert der Schäume immer etwas tiefer. Überfettungsmittel waren auf die Reaktion der Seifen ohne nennenswerten Einfluß. Im Mittel haben die Schäume den p_H-Wert 9,4—9,5; ihre Reaktion wird durch die Acidität der Haut beeinflußt.

Über die Bestimmung des freien Alkalis in Seifen macht W. Poethke[3]) Mitteilungen. Die beiden wichtigsten hierfür in Frage kommenden Methoden sind die Alkoholmethode von J. Davidsohn[4]) und die Bariumchloridmethode in ihrer von P. Heermann[5]) abgeänderten Form. Diese beiden Methoden wurden auch von der Wizöff

[1]) Seifensieder-Ztg. **58**, 776, 791 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1018 (1932). — [2]) Chem. Ztg. **50**, 732 (1926); Chem. Fabrik **6**, 441 (1933). — [3]) Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **39**, 121 (1932). — [4]) Seifensieder-Ztg. **53**, 830 (1926). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **55**, 353 (1916).

anerkannt. Um zu entscheiden, welche von beiden Methoden sich besser als Grundlage einer exakten Bestimmung eignet, hat der Verfasser die Methoden nachgeprüft. Die Versuche wurden mit reinem stearinsauren Kalium mit und ohne Alkalizusatz ausgeführt. Es hat sich gezeigt, daß mittels der Bariumchloridmethode sehr geringe Alkalimengen nicht festgestellt werden können. Dies hat seinen Grund darin, daß beim Ausfällen der Fettsäuren mit Bariumchlorid geringe Alkalimengen mit niedergeschlagen werden. Auch die Versuche mit Alkalizusatz haben ergeben, daß es in keinem Falle gelungen ist, das zugesetzte Alkali vollständig wiederzufinden, da stets ein beträchtlicher Teil in den Niederschlag ging. Allerdings waren die Fehler um so geringer, je höher der Alkalizusatz war. Als Indikator hat sich Naphtholphthalein als am geeignetsten erwiesen. Ferner hat Poethke festgestellt, daß es nicht zweckmäßig ist, vor der Titration abzufiltrieren, da die Filtration stets mit Alkaliverlusten verknüpft ist.

Was nun die Alkoholmethode anbetrifft, so glaubt der Verfasser auf Grund seiner Versuche diesem Verfahren den Vorzug geben zu müssen. Hier wird im Gegensatz zur Bariumchloridmethode das freie Alkali in der Lösung der Seife titriert. Die Ausführung der Methode wird nach J. Davidsohn wie folgt vorgenommen: 3—5 *g* Seife werden in 50—70 *ccm* 95%igem neutralisierten Alkohol gelöst (Rückflußkühler). Nach dem Erkalten vermischt man mit 4—6 *g* entwässertem Glaubersalz, wobei das Glaubersalz langsam in kleinen Portionen zugesetzt wird. Hierauf wird mit alkoholischer 0,1 n-Salzsäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert. Die Einstellung der alkoholischen Salzsäure geschieht am besten in der Weise, daß man etwa 10 *g* Salzsäure (D_{20} 1,19) mit 1000 *ccm* 95%igem Alkohol vermischt und den Titer durch 0,1 n-Lauge feststellt (Phenolphthalein). W. Poethke[1]) gibt sodann noch kurze Erläuterungen über die Herstellung eines einwandfreien Alkohols und verweist auf einige bereits früher erschienene Arbeiten[2]). Aus diesen Ausführungen ist ersichtlich, daß die Bereitung eines einwandfreien Lösungsalkohols keine Schwierigkeiten bietet, es muß nur für den Alkaliverbrauch des Alkohols die richtige Korrektur angebracht werden. Eine weitere Fehlerquelle die berücksichtigt werden muß, ist die Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft. Diese kann jedoch weitgehend verhindert werden, wenn man beim Lösen der Seife und beim Abkühlen der Lösung mit einem Rückflußkühler mit aufgesetztem Natronkalkrohr arbeitet. Der Hauptmangel der Alkoholmethode besteht jedoch darin, daß heiße 5—10%ige alkoholische Seifenlösungen schon bei geringer Abkühlung als Gel erstarren, so daß die Titration in der Hitze ausgeführt werden muß. Allerdings besteht die Möglichkeit, den Alkohol durch ein Gemisch von Glykol und n-Propylalkohol zu ersetzen, wodurch eine beträchtliche Herabsetzung der Gelatinierungstemperatur erreicht wird. Versuche, ob dieses Gemisch sich als Lösungsmittel eignet, werden von Poethke zur Zeit noch angestellt.

[1]) Diese Ztschrft. **86**, 399 (1931). — [2]) A. Richter, diese Ztschrft. **65**, 209 (1924); E. Bosshard und W. Huggenberg, Ztschrft. f. angew. Chem. **27**, 11 (1914); vergl. diese Ztschrft. **55**, 353 (1916).

Weitere Angaben über die Bestimmung des freien Alkalis in Seifen stammen von G. Knigge[1]). Bezugnehmend auf die Arbeit von Poethke weist der Verfasser darauf hin, daß eine Gelatinierung nur bei Natronseifen eintritt, während bei Kaliseifen dies nicht der Fall ist. 5 *g* Kaliseife können bequem in Alkohol gelöst und nach der Abkühlung titriert werden. Allerdings würde eine Vereinfachung der Alkoholmethode erreicht werden, wenn die Möglichkeit bestünde, durch Lösen der Seife in einem Gemisch von 80% n-Propylalkohol und 20% Glykol richtige, Resultate zu erhalten. Knigge hat nun durch Versuche festgestellt, daß es nicht möglich ist, bei Kaliseifen mit diesem Lösungsmittel richtige Resultate zu erzielen. Bei Kaliseifen ist daher vorläufig nur die Alkoholmethode nach Davidsohn anzuwenden, allerdings hat der Verfasser diese Methode insofern etwas abgeändert, als er die Titration in der filtrierten Lösung vornimmt, wodurch nach seiner Ansicht ein besserer und konstanter Umschlag erreicht wird. So bestimmt der Verfasser Kali in Schmierseifen folgendermaßen: 5 *g* Seife werden in 75 *ccm* absol. Alkohol durch Erwärmen am Steigrohr, das mit einem Natronkalkrohr verschlossen ist, gelöst und nach der Lösung in fließendem Wasser gekühlt. Während der Abkühlung bleiben Steigrohr und Natronkalkrohr auf dem Kolben. Dann werden 5 *g* entwässertes Glaubersalz hinzugefügt, der Kolben wird dicht verschlossen, $^1/_2$ Stunde stehen gelassen, die Lösung danach durch ein neutralisiertes Filter filtriert und 3mal mit neutralisiertem absoluten Alkohol gewaschen. Das Filtrat wird mit 0,1 n-Salzsäure (hergestellt aus 8,8 *ccm* reiner Salzsäure auf 1 *l* absoluten Alkohol) titriert. Der Umschlag ist scharf, Nachrötung tritt nicht ein. Der Verfasser weist noch darauf hin, daß absoluter Alkohol, mit wenig Petroläther vergällt, für Laboratoriumszwecke von der Monopolverwaltung für RM. 0,64 je Liter abgegeben wird.

Einen ausführlichen Bericht über die Alkalität verdünnter wäßriger Seifenlösungen und ihre Beeinflussung durch Zusätze freien Alkalis haben W. Bleyberg und H. Lettner[2]) veröffentlicht. Die Arbeiten von W. Poethke[3]) und von G. Knigge über die Bestimmung des Gehaltes an freiem Alkali in Seifen, beweisen eindeutig, daß bis heute eine befriedigende Lösung dieser analytischen Aufgabe noch nicht erfolgt ist. Angesichts dieser Schwierigkeiten werfen die Verfasser die Frage auf, welche praktische Bedeutung dem Gehalt an freiem Alkali überhaupt zukommt. Diese Frage ist berechtigt, wenn man bedenkt, daß erstens die Seifen für Waschzwecke normalerweise in sehr geringen Konzentrationen (z. B. 3 *g* Seife im Liter) verwendet werden, so daß ein kleiner Gehalt an freiem Alkali (z. B. 0,1% NaOH) in der ursprünglichen Seife schon durch die Verdünnung allein auf einen minimalen Betrag (z. B. 3 *mg* NaOH im Liter = 0,000075 n-Natronlauge) herabgesetzt wird und daß zweitens alle Seifen in wäßriger Lösung mehr oder minder hydrolytisch gespalten werden und dadurch

[1]) Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **39**, 173 (1932). — [2]) Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **39**, 241 (1932). — [3]) Vergl. S. 310.

alkalisch reagieren, ganz unabhängig davon, ob sie ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung nach neutral, alkalisch oder selbst mäßig sauer sind. Will man also nur eine Alkalischädigung des Waschgutes vermeiden, so halten, es die Verfasser für zweckmäßiger, eine maximale OH-Ionenkonzentration der Seifenlösung (etwa 0.3%ige wäßrige Lösung bei 90 oder 100° C) vorzuschreiben, als schematisch eine Höchstgrenze für den Gehalt an freiem Alkali festzusetzen, denn es ist schließlich einerlei, ob die OH-Ionen von freiem Alkali, Alkalicarbonat oder hydrolytisch gespaltener Seife herrühren. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß der Grad der Hydrolyse der Seifenlösung nicht nur von Temperatur und Konzentration abhängig ist, sondern daß auch die Art der verseiften Fettsäuren eine Rolle spielt. Es besteht z. B. die Möglichkeit, daß die Lösung einer von überschüssigem Alkali völlig freien Seife einer schwachen Fettsäure (Stearinsäure) stärker alkalisch reagiert, als die gleichstarke Lösung der Seife einer stärkeren Fettsäure (Laurinsäure), die eine gewisse Menge freies Alkali enthält. Um nun festzustellen, in welchem Maße die OH-Ionenkonzentration einer Seifenlösung durch die Art der verseiften Fettsäuren und durch die Gegenwart oder Abwesenheit von kleinen Mengen freien Ätzalkalis beeinflußt wird, haben die Verfasser zahlreiche Untersuchungen ausgeführt. So einfach diese Aufgabe anfangs erschien, so zeigten sich bei der Messung der OH-, bezw. H-Ionen (p_{OH}- bezw. p_H-Messung) von Seifenlösungen insbesondere bei höherer Temperatur und bei Gegenwart ungesättigter Fettsäuren erhebliche Schwierigkeiten. Wie sich nämlich gezeigt hat, können die Lösungen gesättigter Seifen (Palmitat und Stearat) zwar sowohl elektrometrisch als auch colorimetrisch gemessen werden, aber wegen der geringen Löslichkeit nur bei höherer Temperatur (90°). Noch schwieriger gestaltet sich die Messung bei Anwesenheit von ungesättigten Fettsäuren — eine elektrometrische Messung war hier weder bei Zimmertemperatur noch bei 90° durchführbar. Dies ist darauf zurückzuführen, daß einerseits eine katalytische Hydrierung der ungesättigten Seifen an der mit Wasserstoff gesättigten Platinelektrode eintritt und anderseits, wenigstens bei den Versuchen bei Zimmertemperatur, Seifenablagerungen an der Elektrode stattfinden, die die Konzentration gerade an der für die Messungen maßgebenden Stelle in undefinierter Weise erhöhen. Aus diesen Gründen können Lösungen ungesättigter Seifen nur colorimetrisch gemessen werden. Nähere Einzelheiten über die zahlreich ausgeführten Versuche und Meßungen an Seifenlösungen sind dem Original zu entnehmen. Die folgenden, an Hand dieser Untersuchungen von Bleyberg und Lettner ausgearbeiteten Methoden sind dem Original entnommen.

A. Herstellung der Seifen für die p_H-Messungen. Aus den Fetten werden die Gesamtfettsäuren in bekannter Weise abgeschieden, und zwar ohne Abtrennung der natürlichen, unverseifbaren Bestandteile, da diese bei der technischen Herstellung der Seifen gleichfalls nicht abgetrennt werden und auch ohne Einfluß auf die Hydrolyse der Seife sind. Indikatoren werden nicht zugesetzt, da dieselben bei späteren colorimetrischen p_H-Bestimmungen stören. Zur Herstellung der Seifenlösungen wird eine

der gewünschten Konzentration entsprechende Menge Fettsäure, z. B. 0,25 *g*, in einem Gemisch (z. B. 20 *ccm*) aus gleichen Teilen Benzol und Alkohol, wenn nötig unter schwachem Erwärmen, gelöst und mit alkoholischer 0,1 n-Lauge titriert (Phenolphthalein als Indikator). Das Lösungsmittel wird sodann abdestilliert und die trockene Seife in Leitfähigkeitswasser zu dem gewünschten Volumen (z. B. 100 *ccm*) bei der in Aussicht genommenen Versuchstemperatur gelöst.

B. Elektrometrische p_H-Messungen. Die Messungen werden in der üblichen Kompensationsschaltung mit Dekadenrheostat und Capillarelektrometer (als Nullinstrument) ausgeführt, jedoch unter Verwendung eines Dekadenrheostaten nach Ostwald-Richards[1]), der bei 1000 Ohm Gesamtwiderstand die Ablesung der Teilwiderstände von 1 zu 1 Ohm gestattet. Die Potentialmessungen erfolgen bei 20° gegenüber der gesättigten, bei 90° gegenüber der 0,1 n-Kalomelelektrode. Die Kalomelelektroden werden mit Standardacetatlösung ($p_H = 4{,}616$ nach L. Michaelis) geeicht.

Während für die Messungen bei 20° C die übliche Meßkette Verwendung findet, muß bei Messungen bei 90° die Anordnung anders gewählt werden, da die Vergleichselektrode (Kalomel) auf Zimmertemperatur gehalten wird. Zwischen Seifenlösung und Kalomelelektrode besteht somit ein erhebliches Temperaturgefälle. In enger Anlehnung an J. W. Mc Bain und H. E. Martin[2]) bauten die Verfasser die Apparatur so auf, daß das ganze Temperaturgefälle in die verbindende KCl-Lösung verlegt wurde. Für die Versuche bei 90° wird keine gesättigte, sondern 0,1 n-KCl-Lösung verwendet. Auch die Kalomelektrode wird dementsprechend mit 0,1 n-KCl-Lösung beschickt. Hinsichtlich der Einrichtung des Apparates und seiner Handhabung sei auf das Original verwiesen.

Die Messungen an Lösungen gesättigter Seifen wird derart vorgenommen, daß man das Elektrodengefäß etwa zur Hälfte mit Seifenlösung füllt und sodann an die Elektrode im langsamen Strom (etwa 2 Blasen/Sek.) 1 Stunde Wasserstoff leitet. Die Gaszufuhr wird dann abgesperrt und während einer halben Stunde in Abständen von 5—10 Minuten das Potential gemessen.

C. Colorimetrische p_H-Messungen bei 20°. Herstellung der Seifen für die colorimetrischen Messungen. Die „neutralen" Seifen werden auf die übliche Weise durch Neutralisation der Fettsäuren mit alkoholischer 0,1 n-Lauge hergestellt. Als Indikator bei der Titration dient die für die Messungen im Hellige-Colorimeter[3]) vorgeschriebene Indikatorenlösung. Von dieser wird eine bestimmte Menge (z. B. 1,0 *ccm* auf 100 *ccm* Seifenlösung) bei der Titration vorgelegt und dann bei der Zugabe des Indikators für die colorimetrische Messung in Abzug gebracht.

Ausführung der colorimetrischen Messungen im Hellige-Komparator. 10 *ccm* Seifenlösung (z. B. enthaltend 0,1 *ccm* Indikatorlösung Phenolphthalein) werden mit der vorgeschriebenen Indikatorlösung

[1]) Ostwald-Luther, Physiko-Chemische Messungen, 3. Aufl. S. 428 (1910). — [2]) Journ. of Chem. Soc. (London) **105**, 957 (1914). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **76**, 453 (1929).

(z. B. 0,4 *ccm* Phenolphthaleinlösung) versetzt und in eine planparallele Küvette von 13:13 *mm* Querschnitt gegossen. Dann wird die Küvette in den Komparator eingesetzt und durch Vergleich mit der Farbscheibe der p_H-Wert ermittelt.

D. Colorimetrische p_H-Messungen bei 90°. Hierzu wird ebenfalls der Hellige-Komparator benutzt. Wenn derselbe auch nicht heizbar ist, so ermöglicht er doch ein so schnelles Arbeiten, daß ein merklicher Temperaturabfall und somit eine Beeinträchtigung der Messung nicht zu befürchten ist, um so weniger, als auch die Eichung der Farbscheibe in gleicher Weise durchgeführt wird. Bezüglich der Einzelheiten dieser Eichung wird auf die Dissertation von H. Lettner verwiesen.

Die Brauchbarkeit der eben beschriebenen Methoden haben Bleyberg und Lettner durch reichliches Zahlenmaterial, das in übersichtlichen Tabellen zusammengestellt ist, bewiesen. Aus diesen Versuchen ist fernerhin ersichtlich, daß sowohl die Unterschiede in der aktuellen Alkalität von Lösungen verschiedener Seifen bei gleicher Temperatur, wie auch von Lösungen gleicher Seifen bei verschiedener Temperatur (20—90°) bezw. Konzentration um ein vielfaches größer waren als die Einflüsse, welche die Gegenwart von einigen Zehntelprozenten freien Ätzalkalis in der ursprünglichen Seife auf die aktuelle Alkalität der wäßrigen Lösung der Seife ausübte. Aus diesem Grunde dürfte die Anforderung der Technik, daß die Seifen im ursprünglichen Zustand nur minimale Mengen freies Alkali enthalten dürfen, in vielen Fällen als unzweckmäßig bezeichnet werden. Auf jeden Fall sollte man stets die OH-Ionenkonzentration mit zur Begutachtung heranziehen.

Die Verfasser haben zahlreiche Literaturangaben angeführt und vor allen auf die Arbeiten von Mc Bain hingewiesen.

Kritisches zur Bewertung des Schäumens von Seifenlösungen betitelt sich eine von E. L. Lederer[1]) veröffentlichte Arbeit. Der Verfasser weist zunächst darauf hin, daß Bezeichnungen wie „Schaumkraft", „Schaumvermögen", „Schaumfähigkeit", „Leichtigkeit, mit der eine Lösung in Schaum übergeht" usw. völlig undefinierte Begriffe sind, die auf keinen Fall zur objektiven Bewertung eines Präparates herangezogen werden dürfen. Anders verhält es sich bei den Begriffen Schaumvolumen, Schaumzahl und spezifisches Schaumvolumen. Wenn auch hier die Art ihrer Messung und die bei ihrer Messung zugrunde zu legenden äußeren Bedingungen noch nicht einwandfrei festliegen, so sind doch die Größen an sich einwandfrei definiert und von Lederer wie folgt angegeben:

1. Schaumvolumen, d. i. das Volumen, das der Schaum einer bestimmten Menge einer Lösung unter gegebenen Bedingungen einnimmt.

2. Schaumzahl, d. i. das Volumen der unter bestimmten Bedingungen in Schaum übergeführten Flüssigkeitsmenge.

3. Spezifisches Schaumvolumen, d. i. der Quotient aus den beiden oben definierten Größen: $\frac{\text{Schaumvolumen}}{\text{Schaumzahl}}$.

[1]) Fettchem. Umschau **40**, 69 (1933).

Weiterhin hat sich der Verfasser mit dem Begriff der Schaumbeständigkeit befaßt. Diese Größe wird exakt definiert und durch eine einzige Konstante, die Halbwertzeit (bezw. Halbwertkonstante) charakterisiert. Die aus plausiblen Annahmen abgeleiteten Formeln liefern Werte, die mit den experimentell gefundenen gut übereinstimmen. Nähere Einzelheiten über die theoretische Ableitung dieser Formeln sowie über die Prüfung dieser Theorie an Hand der experimentellen Daten sind dem Original zu entnehmen. F. Neumüller.

Die Standardmethoden der Sovjet-Union zur Untersuchung von Steinkohlen bespricht A. P. Schachno[1]).

Als solche sind folgende auszuführende Bestimmungen festgesetzt: Feuchtigkeit, Asche, Gesamtschwefel, flüchtige Bestandteile und Heizwert.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit in leicht oxydierbaren Kohlen ist die Destillationsmethode mit einer besonderen Sorte Benzin oder reinem Xylol vorgeschrieben. Für wenig empfindliche Sorten ist die Trockenmethode in einem doppelwandigen Schrank bei 102—105° geblieben, doch ist auch bei diesen, besonders in eiligen Fällen, die Destillationsprobe zugelassen.

Asche. Diese wird in der allgemein üblichen Weise mit einer Einwage von etwa 1 *g* ausgeführt.

Gesamtschwefel. Hierzu wird die Methode nach A. Eschka[2]) vorgeschlagen. Der Bariumsulfatniederschlag soll nach 12stündigem Stehen abfiltriert werden; nur in sehr eiligen Fällen ist eine Filtration schon nach erfolgter Klärung zulässig.

Flüchtige Bestandteile. Bei dieser Bestimmung wird darauf hingewiesen, daß neue Platintiegel infolge ihrer katalytischen Wirkung Fehler bis zu 3,5% hervorrufen. Nach verschiedenen Versuchen hat sich herausgestellt, daß die Platintiegel erst nach 200maligem Gebrauch sichere Werte geben. Als Einwage wird 1 *g* ($\pm$ 0,01 *g*) vorgeschrieben. Da die Methode für Anthrazitkohle ungeeignet ist, so soll für diese eine ergänzende Vorschrift herausgegeben werden.

Heizwert. Die Bestimmung des Heizwertes wird durch Verbrennen in komprimiertem Sauerstoff nach Berthelot[3]) ausgeführt. Da aber neuerdings Calorimeter von großen Dimensionen hergestellt werden, so ist der Inhalt des Calorimetergefäßes auf 3 *l* festgesetzt worden. Zur Berechnung der Wärmestrahlung soll die Formel von Regnault-Pfaundler angewendet werden.

Es sollen noch Standardmethoden für die Bestimmung der flüchtigen Stoffe in Anthrazit, der verschiedenen Arten Schwefel, der Elementaranalyse und der Zusammensetzung der Gase ausgearbeitet werden. W. Dehio.

---

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 1032 (1934). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **13**, 344 (1874). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **28**, 610 (1889); **31**, 572 (1892); **32**, 354 (1893).

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Über chemische und mikrochemische Untersuchungen der Sulfonalide (Sulfonal, Trional, Tetronal) berichtet Georges Denigès[1]). Er verwendet an Stelle von Kaliumcyanid das Kaliumferrocyanid und gibt zur Ausführung der Reaktion in ein Röhrchen von 7–8 *cm* Länge und 6—7 *mm* Durchmesser einige *mg* des Sulfonalids, schüttet auf dasselbe 2—3 *cg* pulverisiertes Kaliumferrocyanid und erhitzt unter Drehung des schräg gehaltenen Röhrchens über einer kleinen Flamme. Innerhalb von 3—5 Sekunden entwickelt sich dabei der charakteristische Mercaptan-Geruch, und zwar noch bei 0,05 *mg* Sulfonalid. An Stelle von Kaliumferrocyanid läßt sich auch Eisenpulver benutzen, doch muß man von diesem doppelt so viel nehmen als vom Ferrocyanid. Man kann auch die Reaktion so ausführen, daß man nach dem Abkühlen zu der Masse einen Tropfen konz. Schwefelsäure und 2—3 Tropfen Wasser zugibt, wobei der sich entwickelnde Wasserstoff die Mercaptandämpfe mit sich reißt. Hat man genügend Material zur Verfügung, so läßt sich das Mercaptan auch als Quecksilberverbindung feststellen. Dazu gibt man in ein senkrecht stehendes 4—5 *cm* langes Röhrchen von 10—12 *mm* Durchmesser 8—10 *mg* des Sulfonalids und zersetzt dasselbe mit Ferrocyankalium oder Eisen und Säure wie oben. Sobald der Mercaptan-Geruch bemerkbar ist, deckt man das Röhrchen mit einem Deckglase zu, welches an der Unterseite ein Tröpfchen Quecksilbersulfatlösung trägt (5 *g* HgO, 20 *ccm* konz. Schwefelsäure und 100 *ccm* Wasser). In dem Tröpfchen erscheint bald ein weißer oder gelblicher Niederschlag.

Zur Unterscheidung der 3 Sulfonalide schlägt Denigès 3 verschiedene mikrochemische Verfahren vor:

1. Auf einem Objektträger löst man 1 *mg* Sulfonalid in einem Tröpfchen Chloroform, läßt freiwillig verdunsten und mikroskopiert den Rückstand bei 75–100facher Vergrößerung. Dabei bieten die Tetronalkrystalle den Anblick von zweiachsigen Rhomben, bei denen sich helle Streifen an einer Achse hinziehen, während die 4 Dreiecke durch ihre Achsen begrenzt sind und gefurcht erscheinen. Trional dagegen bildet einen moiréartigen Rückstand aus langen Pyramiden. Sulfonal zeigt in der Mitte eine Menge kleiner Krystalle, die als Strahlen eines Kreises angeordnet sind: an diese schließen sich schmale Bänder, die aus Krystallen von ziemlich regelmäßiger Dicke bestehen und eine Verlängerung der kleinen Krystalle bilden. Die Krystalle stehen parallel und senkrecht zur Länge des Bandes. An der Peripherie wurden Oktaeder festgestellt, deren Basis rhombisch erschien.

2. Man macht in eine Asbestplatte ein Loch von 6—8 mm Durchmessers, legt darauf den Objektträger, gibt auf denselben gerade über dem Loch 1—2 *mg* Substanz und legt auf 2 Streichhölzchen über dieselbe einen zweiten Objektträger; dann erhitzt man mit kleiner Flamme. Das

[1]) Bull. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux 71, 5 (1933).

gebildete Sublimat löst man in einem Tröpfchen, Alkohol, läßt denselben verdunsten und prüft die Krystalle mikroskopisch. Tetronal bildet dabei rhombische Platten, die fast viereckig sind; sie liegen isoliert oder zusammengeballt wie bei Cholesterin. Trional bildet Krystalle, die aus Rhomben zusammengesetzt sind, welche aber schiefer als die vorigen und hauptsächlich kleiner erscheinen und aus hexagonalen verlängerten Plättchen bestehen. Sie liegen isoliert oder öfters zusammengeballt. Sulfonal endlich bildet farnkrautartige Blättchen, die mehr oder weniger gewellt sind und als abgestumpfte Pyramiden, die an der Basis viereckig sind, erscheinen.

3. Man bringt 1—2 *mg* Substanz auf einen Objektträger, löst in einem Tröpfchen konz. Schwefelsäure, gibt dann in die Mitte einen doppelt so großen Tropfen Wasser, bedeckt nach 2 Minuten mit einem Deckglas und prüft die Krystalle bei 100—150facher Vergrößerung. Trional bildet dabei fast viereckige rhombische Platten, die in ihrer Lagerung an Cholesterin erinnern. Sulfonal bildet pyramidenartige Prismen und Tetronal prismatische Krystalle. W. Dehio.

Fett und Vaselin. Zur Fett-, Öl- und Fettsäurebestimmung empfehlen C. A. Rojahn und J. Haugg[1]) die Wachskuchenmethode anstatt der vom D. A. B. 6 vorgeschlagenen zu verwenden, da dieselbe weniger feuergefährlich und schneller auszuführen ist. Bei Seifen scheidet man die Fettsäuren in saurer, heißer Lösung ab und schmelzt sie mit 3—4 *g* Wachs oder Ceresin oder einer Mischung aus gleichen Teilen Wachs und Ceresin zusammen, wäscht den auf der erkalteten Flüssigkeit schwimmenden Kuchen mit Wasser ab, trocknet ihn mit Filtrierpapier und wägt. Die Gewichtszunahme des Filtrierpapiers gibt den Fettsäuregehalt der Seife an. Bei der Fettbestimmung in Salben, Suppositorien usw. ist meistens keine Säurebehandlung notwendig, sondern im Gegenteil oft zuerst eine Verseifung mit siedender Lauge, um das Fett von Emulgierungsmitteln zu trennen. Für Emulsionen, Linimente, Seifen, Salben und Suppositorien werden in der Arbeit einzelne Vorschriften gegeben.

Rojahn und Haugg[2]) weisen aber in einer zweiten Arbeit selbst darauf hin, daß ihr Verfahren die Ablehnung der Deutschen Analysenkommission erfahren hat, halten es jedoch für technische Zwecke für vollkommen genügend. Sie machen darauf aufmerksam, daß es bei Gegenwart löslicher Fettsäuren, wie bei Palmkern- oder Cocosnußölseifen besser ist, die saure Flüssigkeit mit Kochsalz oder Natriumsulfat zu sättigen und auch in jedem Fall eine möglichst große Einwage (30—50 *g*) zu verwenden, damit die Fehler geringer sind.

Die zur Prüfung der weißen Vaseline von E. Schweißinger[3]) vorgeschlagene Viscositätsprüfung sieht V. O. Schmatolla[4]) nicht als ausreichendes Kriterium an; er hält die Fett- und Reinheitsprüfung für wichtiger.

---

[1]) Apoth. Ztg. **48**, 1117 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3021 (1933). — [2]) Apoth. Ztg. **48**, 1236 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1362 (1934). — [3]) Apoth. Ztg. **48**, 630 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 907 (1933). — [4]) Pharm. Ztg. **78**, 1214 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1086 (1934).

Für die letztere schlägt Schmatolla zur Unterscheidung zwischen technischen und pharmazeutischen Qualitäten und zwischen echter Vaseline und Mischprodukten eine sehr einfache Probe vor. Auf einem Uhrglas schmelzt man 1 *g* der Probe und streicht sie etwa 1 *mm* dick (etwa 40 × 40 *mm*) aus, dann gibt man 3 *g* konz. Schwefelsäure zu und verreibt schnell mit dem Boden eines Reagensglases. Echte pharmazeutische Produkte dürfen dabei höchstens bräunlich und auch nach mehr als fünf Minuten langem Verreiben nicht emulgiert werden. W. Dehio.

Zur Bestimmung von Thymol in antiseptischen Flüssigkeiten verfährt man nach L. Hart[1]) in folgender Weise: Man alkalisiert 50 *ccm* der Flüssigkeit mit 5 *ccm* 25%iger Natronlauge und dampft auf dem Wasserbad in einer Platinschale den Alkohol ab. Den Rückstand verdünnt man mit Wasser auf 75 *ccm*, gibt alles in einen Scheidetrichter und entfernt die ätherischen Öle durch Ausschütteln mit Petroläther. Dann wäscht man letzteren mit 10 *ccm* 5%iger Natronlauge, gießt die alkalischen Flüssigkeiten zusammen und schüttelt sie viermal mit je 25, 20, 20 und 15 *ccm* Äther aus. Den Rückstand des Ätherextraktes versetzt man mit 10 *ccm* alkoholischer 0,5 n-Kalilauge und dampft ihn zur Trockne ein, löst den Rückstand darauf in 25 *ccm* Wasser, gibt 20 *ccm* Salzsäure (1 + 1) zu und titriert sofort mit 0,1 n-Bromlösung gegen Methylorange. W. Dehio.

Die Quecksilberbestimmung in verschiedenen Quecksilberverbindungen sowie in pharmazeutischen Quecksilbersalzen führen A. Jonesco-Matiu und A. Popesco[2]) in der Weise aus, daß sie das Mercuri-Ion nach Überführung in Quecksilbersulfat und Fällung mit Nitroprussidnatrium mit Chlorid bis zum Verschwinden der Fällung titrieren[3]). An Reagenzien sind dazu erforderlich: 1. 0,1 n-NaCl-Lösung, 2. eine 10%ige Nitroprussidnatrium-Lösung, 3. Säuremischung, bestehend aus einem Teil Salpetersäure und zwei Teilen konz. Schwefelsäure, 4. eine 2%ige Permanganatlösung.

Von Quecksilberchlorür (Kalomel) löst man in der Wärme 1 *g* in 20 *ccm* Königswasser, mischt die Lösung in einem 100 *ccm*-Meßkolben mit 50 *ccm* 1%iger Silbernitratlösung und füllt mit Wasser zur Marke auf. Dann filtriert man, gibt 1 *ccm* des Filtrates in ein Zentrifugierglas, fügt 1 *ccm* 40%ige Natronlauge zu und zentrifugiert das gebildete Quecksilberoxyd ab, welches man unter Zentrifugieren mehrmals mit Wasser auswäscht. Dann löst man das Quecksilberoxyd in 10 *ccm* konz. Schwefelsäure, gibt unter Nachspülen mit Wasser alles in einen 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben und fügt soviel Wasser hinzu, daß das Volumen etwa 100 *ccm* beträgt. Dann gibt man noch 12 Tropfen der Nitroprussidlösung hinzu und titriert mit der 0,1 n-NaCl-Lösung bis zum Verschwinden der Trübung. Die Anzahl der verbrauchten *ccm* 0,1 n-NaCl-Lösung gibt den Gehalt an Kalomel an, wobei 1 *ccm* 0,0119 *g* Kalomel entspricht.

[1]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **13**, 332 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 3062 (1930). — [2]) Ann. Chim. anal. appl. **11**, 225 (1929). — [3]) Vergl. hierzu diese Ztschrft. **72**, 439 (1927); **79**, 362 (1930).

Bei sehr geringen Mengen soll man eine 0,05 n-NaCl-Lösung verwenden, wobei dann dementsprechend 1 *ccm* 0,0059 *g* Kalomel entspricht.

Bei Quecksilberchlorid löst man direkt 1 *g* in 100 *ccm* Wasser und fällt in 10 *ccm* der wäßrigen Lösung im Zentrifugierglas das Quecksilber als Oxyd mit Natronlauge wie oben. Dann behandelt man es weiterhin ebenso wie oben. Hierbei entspricht 1 *ccm* 0,1 n-NaCl-Lösung 0,0137 *g* $HgCl_2$.

Ebenso wird auch bei der Gehaltsbestimmung von Sublimatpastillen verfahren. Zur Bestimmung des Quecksilbers in Mercuri-Ammoniumchlorid löst man 1 *g* in 10 *ccm* konz. Salpetersäure auf und bringt die Lösung mit Wasser auf 100 *ccm*. In 10 *ccm* derselben fällt man im Zentrifugierglas das Quecksilber durch Ammonsulfatlösung als Quecksilbersulfat aus, wäscht es mit Wasser, löst es dann in 10 *ccm* Säuregemisch, bringt die Lösung mit Wasser auf 100 *ccm* und versetzt sie zur Zerstörung der nitrosen Gase mit Permanganatlösung bis zur Rosafärbung. Dann fügt man 12 Tropfen der Nitroprussidlösung hinzu und titriert mit 0,1 n-NaCl-Lösung. 1 *ccm* 0,1 n-NaCl-Lösung entspricht 0,0127 *g* Mercuri-Ammoniumchlorid.

Quecksilbersalbe. 0,2—0,5 *g* der Salbe zersetzt man mit 10 *ccm* des Säuregemisches, was etwa 2—3 Stunden dauert, dann verdünnt man mit Wasser auf 100 *ccm*, gibt tropfenweise Permanganat-Lösung bis zum Bestehen der Rotfärbung hinzu, fällt dann das Quecksilber mit 30 Tropfen Nitroprussidlösung und titriert mit der 0,1 n-NaCl-Lösung. Die verbrauchten *ccm* 0,1 n-NaCl-Lösung, multipliziert mit dem Faktor 0,010124 und weiter mit 500 oder 200 (je nach der Einwage), geben den Gehalt an Quecksilber an. Besser ist es noch, 0,5 *g* der Salbe direkt im Zentrifugierglas in 10 *ccm* Äther zu lösen, das abgeschiedene metallische Quecksilber dann nach dem Auswaschen in 10 *ccm* der Säuremischung zu lösen und weiter wie oben zu behandeln.

Bei Quecksilberöl verfährt man genau eben so wie bei der Salbe, benutzt aber kleinere Einwagen, da es einen höheren Prozentsatz an Quecksilber enthält.

Von Quecksilberjodür zersetzt man 0,05 bis 0,1 *g* mit dem Säuregemisch und verdünnt, wenn keine Joddämpfe mehr entweichen, mit Wasser auf 100 *ccm*. Dann fällt man das Quecksilber durch Zugabe von 20 Tropfen Nitroprussidlösung und titriert mit 0,1 n-NaCl-Lösung (1 *ccm* 0,1 n-NaCl-Lösung entspricht 0,0165 *g* Hg_2J_2).

Ebenso behandelt man Quecksilberjodid, benutzt aber dabei eine Einwage von 0,1 *g*. Dabei entspricht 1 *ccm* der 0,1 n-NaCl-Lösung 0,0229 *g* HgJ_2.

Bei Quecksilberoxyd löst man 0,05 *g* in 5 *ccm* Schwefelsäure, bringt die Lösung mit Wasser auf 100 *ccm* und titriert nach Zugabe von 12 Tropfen der Nitroprussidnatriumlösung mit 0,1 n-NaCl-Lösung (1 *ccm* entspricht 0,0109 *g* HgO).

Von Quecksilberoxydsalbe löst man ungefähr ebensoviel wie bei der gewöhnlichen Salbe in Äther und behandelt sie ebenso wie die gewöhnliche Quecksilbersalbe. W. Dehio.

Den Lesern unserer Zeitschrift müssen wir die traurige Mitteilung machen, daß am 2. April 1936 nach kurzem Kranksein der Senior der Herausgeber der Zeitschrift für analytische Chemie

Herr Professor

Dr. Wilhelm Fresenius

im Alter von nahezu 80 Jahren sanft entschlafen ist.

Seit dem Jahre 1880 hat der Verstorbene einen großen Teil seiner Lebensarbeit unserer Zeitschrift gewidmet. Während der ganzen Zeit, bis zu seinem Tode, hat er als Berichterstatter einen Teil des Berichtes bearbeitet. Seit 1897 übernahm er als Mitherausgeber die Verantwortung für den gesamten Bericht, um dann nach dem Tode seines Bruders Heinrich Fresenius die jetzigen Herausgeber in die Redaktionsarbeit einzuführen und ihnen allmählich immer mehr diese Arbeit zu übertragen.

Der Tätigkeit an der Zeitschrift hat er bis zuletzt das stärkste Interesse gewidmet. Mit seinem untrüglichen Gedächtnis hat er in ungezählten Fällen darauf hingewirkt, daß Veröffentlichungen, die nichts Neues brachten, unterblieben und daß nicht über Arbeiten, die inhaltlich gleich an verschiedenen Stellen veröffentlicht worden waren, immer wieder berichtet wurde.

Tief bewegt übernehmen wir die Arbeit aus seiner Hand, um sie in seinem Sinne weiterzuführen.

Unsere Mitarbeiter und die Leser der Zeitschrift bitten wir, ihm ein treues Andenken bewahren zu wollen.

Wiesbaden und München, im April 1936.

Die Herausgeber
R. Fresenius
L. Fresenius

Der Verlag
J. F. Bergmann

Mitfällen und Nachfällen. Altern von Niederschlägen.

Eine Erwiderung auf D. Balarew.

Von

I. M. Kolthoff[1]).

School of Chemistry der Universität Minnesota.

[Eingegangen am 14. Oktober 1935.]

D. Balarew[2]) hat in seiner Arbeit über Mitfällen und Eigenschaften der Niederschläge unsere Auffassungen und Forschungen sehr kritisch behandelt. Da unsere Beiträge über Mitfällen, Nachfällen, Altern von Niederschlägen und Adsorption der Niederschläge nur in amerikanischen Zeitschriften veröffentlicht wurden und weitgehende Ausführungen darüber nur im Chem. Weekblad[3]) zum Abdruck gekommen sind, dürfte es für die Leser dieser Zeitschrift von Interesse sein, zu erfahren, daß Balarews Kritik ungerechtfertigt ist und daß seine eigenen Angaben ziemlich unvollständig und bisweilen ungenau sind. Es wäre wohl angebracht, einen vollständigen Überblick über unsere eigenen Studien in dieser Zeitschrift zu geben. Ich will aber darauf verzichten und nur zu den von Balarew erwähnten Punkten Stellung nehmen.

Am Schluß seiner kurzen Abhandlung in dieser Zeitschrift behauptet Balarew[4]): „Nach Erscheinen meiner Arbeiten, in denen ich die hier oben aufgestellten Ansichten entwickelte und bewies, hat Kolthoff ohne eigene Versuche seine früheren Auffassungen verlassen und die meine angenommen."

In einer später veröffentlichten Arbeit teilt Balarew[5]) folgendes mit: „Nachdem ich die Gründe meiner Theorie über die Verunreinigung der Krystallsalze mitgeteilt habe (von 1926 bis 1932) hat I. M. Kolthoff[6]) einen Versuch zur Klassifikation der möglichen Arten von Verunreinigungen der Salzkrystalle gemacht. Über diese Klassifikation, die ganz verschieden[7]) von der in dieser Zeitschrift vor kurzem von mir veröffentlichten ist, und über die grundlegenden Behauptungen Kolthoffs möchte ich hier zwecks Aufklärung des Problems der Verunreinigung kurz folgendes

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Dipl.Ing. Lina Keil. — [2]) Diese Ztschrft. **101**, 161 (1935). — [3]) I. M. Kolthoff, Chem. Weekbl. **29**, 286, 289, 307, 332, 346, 362, 395, 442 (1932); **31**, 102, 230, 244, 395, 526, 550, 589 (1934). — [4]) Diese Ztschrft. **96**, 81 (1934). Von mir gesperrt — [5]) Diese Ztschrft. **101**, 161, 173 (1935). — [6]) Journ. Physical Chem. **36**, 860 (1932); vergl. diese Ztschrft. **101**, 173 (1935). — [7]) Von mir gesperrt.

sagen." Balarews Angaben sind ziemlich widersprechend. Er behauptet in einer Abhandlung, ich hätte seine Auffassungen angenommen; in einer anderen Abhandlung, in der er sich mit derselben Veröffentlichung von mir beschäftigt, teilt er mit, daß meine Auffassungen von seinen ganz verschieden sind. Es ist unverständlich wie Balarew in seiner ersten Arbeit[1]) behaupten kann, ich hätte seine Auffassungen angenommen „ohne eigene Versuche angestellt zu haben." Denn wir haben zahlreiche Veröffentlichungen über Mitfällen bei Calciumoxalat[2]), über Wassergehalt von Calciumoxalat[3]) und über Altern von Calciumoxalat[4]) an Balarew gesandt. Hierin wurde auf Grund experimenteller Versuche gezeigt, daß seine Behauptungen unzutreffend sind. Obwohl Balarew unsere Arbeiten kennt, versucht er dennoch, den Eindruck zu erwecken, wir hätten keine eigenen experimentellen Arbeiten hierüber angestellt.

Wir wollen jetzt auf die von Balarew[5]) in seiner Kritik aufgezählten verschiedenen Punkte näher eingehen[6]).

1. „Kolthoff unterscheidet zwei Hauptarten von Verunreinigungen: Mitfällen und Nachfällen." Balarew beachtet bei seiner weiteren Untersuchung nicht das Nachfällen, obgleich dies vom analytischen Standpunkt aus sehr wichtig ist. Das Nachfällen kann ganz allgemein in den Fällen auftreten, in denen das Fällungsreagens schnell mit dem zu bestimmenden Körper (erster Niederschlag) reagiert, aber langsam mit einem anderen Bestandteil der Lösung in Reaktion tritt, mit dem es dann eine schwer lösliche Verbindung eingeht. Der erste Niederschlag kann die zweite Fällung aus der übersättigten Lösung beschleunigen. So haben wir gezeigt[7]), daß das bereits bekannte und sogenannte Mitfällen von Zinksulfid mit Kupfersulfid durch Fällen von Kupfer mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung bei Gegenwart von Zink nicht auf Mitfällen sondern auf Nachfällen beruht. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung kann, abhängig von der Wasserstoff-Ionen- und der Zink-Ionen-Konzentration, in bezug auf Zinksulfid übersättigt werden. Die Fällungsgeschwindigkeit von Zinksulfid ist jedoch aus verhältnismäßig stark sauren Lösungen sehr gering und die übersättigten Lösungen von Zinksulfid sind sehr langebeständig. Frisch gefälltes Kupfersulfid begünstigt die Fällung von Zinksulfid in erheblichem Maße durch seine Neigung, große Mengen von Schwefelwasserstoff zu adsorbieren. Ein Teil des adsorbierten Schwefelwasserstoffs ist in Ionenform vorhanden. Folglich ist die Sulfid-Ion-

[1]) Diese Ztschrft. **96**, 91 (1934). — [2]) I. M. Kolthoff und E. B. Sandell, Journ. Physical Chem. **37**, 443, 459 (1933). — [3]) E. B. Sandell und I. M. Kolthoff, Journ. Physical Chem. **37**, 153 (1933). — [4]) I. M. Kolthoff und E. B. Sandell, Journ. Physical Chem. **37**, 723 (1933). — [5]) Diese Ztschrft. **101**, 173 (1935). — [6]) Die in Anführungszeichen stehenden Sätze finden sich bei Balarew, diese Ztschrft. **101**, 173 ff. (1935). — [7]) I. M. Kolthoff und E. B. Pearson, Journ. Physical Chem. **36**, 549 (1932).

Konzentration an der Grenzfläche der Kupfersulfid-Lösung viel größer als im Innern der Lösung und die Fällung von Zinksulfid an der Oberfläche geht viel schneller vor sich als im Innern der Lösung.

In einer gemeinsam mit R. Moltzau[1]) ausgeführten Arbeit zeigte sich ferner, daß Quecksilbersulfid die Fällung von Zinksulfid viel stärker induziert als Kupfersulfid. Das nachgefällte Zinksulfid kann mit dem schwarzen Quecksilbersulfid bis zu einer gewissen Grenze[2]) Mischkrystalle bilden. In der folgenden Tabelle geben wir zum besseren Verständnis ein Beispiel über das Mitfällen von Zinksulfid mit Quecksilbersulfid[3])

Tabelle I.

Nachfällen von Zinksulfid mit Quecksilbersulfid.
(25 *ccm* 0,05 m-Quecksilberchlorid-Lösung,
25 *ccm* 0,05 m-Zinksulfat-Lösung in 0,35 n-Schwefelsäure.)

Einleiten von Schwefelwasserstoff Minuten	Schütteln unter Schwefelwasserstoffdruck Minuten	Gefunden Zink im Filtrat %
2	1	63
3	10	11
3	20	8,5
3	60	5,5
3*	30*	99,9*

* Bei dem Blindversuch wurden 25 *ccm* Wasser statt 25 *ccm* 0,05 m-Quecksilberchloridlösung verwendet.

Diese experimentell ermittelten Werte besagen eindeutig, daß wir es in diesem Fall mit einer Nachfällung zu tun haben. Die Menge des gefällten Zinksulfids nimmt bei längerem Schütteln der Kupfer- oder Quecksilbersulfidsuspension vor dem Filtrieren zu (die Zink enthaltende Lösung bleibt an Schwefelwasserstoff gesättigt). Filtriert man aber vor dem vollständigen Ausfällen des Kupfers oder Quecksilbers, so kann man in dem Niederschlag kein Zink nachweisen. Es handelt sich hier offenbar um kein Mitfällen. Balarew[4]) erklärt im Gegensatz zu den Tatsachen das „Mitfällen" von Zinksulfid mit Kupfersulfid auf Grund seiner Theorie über „innere Adsorption". Selbstverständlich kann man ein Mitfällen, das überhaupt nicht eintritt, nicht erklären!

[1]) Dissertation, Minnesota 1935, erscheint demnächst in Journ. Physical Chem. — [2]) Siehe z. B. die Arbeiten von I. M. Kolthoff und R. Moltzau über Nachfällen von Metallsulfiden und über Altern derselben. Chem. Rev. **17**, 293 (1935). — [3]) Was die experimentellen Einzelheiten und die verschiedenen, das Nachfällen verursachenden Faktoren anbetrifft, so verweise ich auf die bereits erwähnten Literaturangaben. — [4]) Kolloidchem. Beih. **30**, 249 (1930).

Was nun die „Mitfällung" anbetrifft, so habe ich versucht, eine Klassifikation zu geben. Wie Balarew bereits bemerkt, unterscheidet man vier Arten des Mitfällens.

a) Der Niederschlag kann aus einer bestimmten chemischen Verbindung mit überschüssigem Fällungsreagens bestehen. Dieser Fall ist selten, doch kommt er gelegentlich vor. Ein Hinweis darauf, daß es sich hier wirklich um die Bildung einer chemischen Verbindung handelt, ergibt sich daraus, daß die mitgefällte Menge ziemlich groß ist und mit zunehmender Menge des verwendeten Reagenses wächst. Es ist nun schon lange bekannt, daß Alkalioxalat von Lanthanoxalat beim Fällen von Lanthan mit einer Lösung von Alkalioxalat reichlich „mitgefällt" wird. Die Menge der Verunreinigung nimmt mit wachsendem Überschuß an Fällungsreagens zu, während beim Fällen mit Oxalsäure als Reagens ein „Mitfällen" nicht auftritt. Wir[1]) haben beobachtet, daß Lanthanoxalat mit Alkalioxalaten Doppelsalze bildet. Bei langsamem Fällen entsteht nur Lanthanoxalat; fällt man aber mit einem Überschuß an Alkalioxalat, so bilden sich Doppelsalze. Die „Zusammensetzung" des gebildeten Niederschlags hängt vor allem von den Stabilitätsgrenzen des Lanthanoxalats ab. Dieses ist in Lösungen, die an Natriumoxalat nicht mehr als 0,01 m, an Kaliumoxalat nicht mehr als 0,005 m und an Ammoniumoxalat nicht mehr als 0,006 m sind, beständig. Bei größeren Konzentrationen von Alkalioxalat werden Doppelsalze gebildet; die Zusammensetzung des Niederschlags hängt ab von dem Überschuß des verwendeten Reagenses, von den Fällungsbedingungen, von dem Stehenlassen des Niederschlags und von dem Schütteln des Niederschlags mit der überstehenden Flüssigkeit vor dem Filtrieren. Dabei wurde gefunden, daß beim Fällen von 3 mval Lanthanchlorid mit 4 mval Kaliumoxalat 13%, beim Fällen mit 7,5 mval Kaliumoxalat 48% und beim Fällen mit 10 mval 66% Kaliumoxalat in dem Niederschlag gefunden wurden. Das gebildete Doppelsalz hat die Zusammensetzung $La_2(C_2O_4)_3 . (Alk)_2C_2O_4 . x\,H_2O$. Bei größerem Überschuß an Alkalioxalat in der Lösung bilden sich Doppelsalze folgender Zusammensetzung $La_2(C_2O_4)_3 . 2\,K_2(Na_2)C_2O_4 . y\,H_2O$. Ein anderes Beispiel über weitgehendes „Mitfällen", unter Bildung einer chemischen Verbindung bei Überschuß an Fällungsmittel, wurde von Z. Karaoglanov und B. Sagortschev[2]) beim Fällen von Oxalat mit überschüssiger Bleichlorid- oder -bromidlösung gegeben.

Hier wird das „Mitfällen" der Bildung von Doppelsalzen von dem Typ $(PbX)_2C_2O_4$, (X = Cl oder Br) zugeschrieben. In der Tat wurden diese Salze isoliert.

b) Mitfällen durch Bildung von Mischkrystallen. Als Beispiel wollen wir das System Bariumsulfat-Bleisulfat nehmen. Blei-

[1]) I. M. Kolthoff und Ruth Elmquist, Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 1232 (1931). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **199**, 7 (1931).

sulfat dringt in das Gitter von Bariumsulfat ein und bildet wirkliche Mischkrystalle. Wird Bariumsulfat in Gegenwart von Blei gefällt, so wird ein Teil des Bariums in dem Gitter durch eine äquivalente Menge Blei ersetzt. Die zuerst entstandene Fällung (Mischkrystalle) ist mit ihrer Umgebung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Menge Blei in den Mischkrystallen hängt ab von experimentellen Bedingungen, seine Verteilung erfolgt mehr oder weniger entsprechend dem logarithmischen Ausdruck von H. A. Doerner und W. H. Hoskins[1]).

Ist das Gleichgewicht mit der Umgebung erreicht, dann tritt eine Verteilung von Blei nach dem einfachen Verteilungssatz von Berthelot-Jungfleisch ein. Aus den von G. Noponen[2]) im hiesigen Laboratorium angestellten ausführlichen Untersuchungen ergab sich, daß das Gleichgewicht erreicht wird, wenn man frisch gefälltes Bariumsulfat bei Zimmertemperatur längere Zeit mit bleihaltigen Lösungen schüttelt. Dieselbe Verteilung von Blei wurde gefunden, wenn Blei von Bariumsulfat bei Zimmertemperatur mitgefällt und der Niederschlag mit der Mutterlauge längere Zeit geschüttelt wurde. Es sei nachdrücklich betont, daß, nachdem das Blei sich nach dem Verteilungssatz von Berthelot-Jungfleisch verteilt hat, die Menge Blei in dem Niederschlag konstant bleibt (bei konstanter Temperatur und konstanter Zusammensetzung der überstehenden Flüssigkeit) und nicht von dem Grad der Vollkommenheit des krystallinen Niederschlags abhängt. In dieser Hinsicht ist das Mitfällen durch Mischkrystallbildung gänzlich verschieden von dem weiter unten unter c erwähnten Fall. Um Mißverständnissen vorzubeugen, möchten wir noch betonen, daß obige Übersicht über Mischkrystallbildung unvollständig ist. Wir möchten nur auf die Bedeutung der Verteilung der Mischkrystalle bildenden Komponente verweisen, wenn in dem ganzen System ein thermodynamisches Gleichgewicht bei der Verteilung erreicht ist. Der Kürze halber sehen wir von der Behandlung der Beispiele über abnorme Mischkrystallbildung[3]) und über „neuartige Mischkrystallbildung“[4]) ab. Wir hoffen, auf diese Fälle später zurückkommen zu können.

c) Mitfällen durch Adsorption während der Bildung des Niederschlags. Die Verunreinigung paßt nicht in das Krystallgitter des Niederschlags. Diese Art des Mitfällens ist

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 662 (1925); siehe auch H. Käding, R. Mumbrauer und N. Riehl, Ztschrft. f. physik. Chem. A **161**, 362 (1932). — [2]) Erscheint demnächst. — [3]) O. Hahn, Ztschrft. f. Krystallogr., Mineral. u. Petrogr. A **87**, 387 (1934). — [4]) H. G. Grimm und G. Wagner, Ztschrft. f. physik. Chem. **132**, 131 (1928). H. G. Grimm, Ztschrft. f. physik. Chem. **98**, 353 (1921); Ztschrft. f. Elektrochem. **28**, 75 (1922). Ztschrft. f. Krystallogr., Mineral. u. Petrogr. **57**, 574 (1922). Naturwissenschaften **17**, 540 (1929). G. Wagner, Ztschrft. f. physik. Chem. B **2**, 27 (1929). Cl. Peters, Dissertation, Würzburg 1930. H. Dählmann, Dissertation, Würzburg 1930.

sehr häufig. Das Mitfällen von Bariumchlorid oder -nitrat mit Bariumsulfat oder von Natriumoxalat mit Calciumoxalat usw. beruht auf innerer Adsorption. Die nicht in das Krystallgitter des Niederschlags passende Verunreinigung wird von den aktiven Stellen an der Oberfläche während des Wachsens adsorbiert und verursacht die Unvollkommenheit des krystallinen Niederschlags. Je stärker diese Art des Mitfällens ist, um so unvollkommener werden die Krystalle. Weitere Angaben hierüber siehe weiter unten.

d) Adsorption an der äußeren Oberfläche des Niederschlags[1]) (siehe unten).

Natürlich können verschiedene Arten des Mitfällens zu gleicher Zeit auftreten; dies wird wohl öfters geschehen. Bei der Bildung von Bariumsulfat in Gegenwart von Blei können die gebildeten Mischkrystalle von Barium-Bleisulfat (b) durch okkludierte Barium- oder Bleisalze (c) und durch äußere Adsorption (d) an der Oberfläche verunreinigt sein. Es ist jedoch von großer Wichtigkeit, zu unterscheiden zwischen einem Mitfällen durch Mischkrystallbildung (b) und einem Mitfällen durch innere Adsorption (c). Im ersten Fall verteilt sich die Verunreinigung (Bleisulfat in Bariumsulfat) nach dem Verteilungssatz, wenn thermodynamisches Gleichgewicht besteht. Fremde Ionen, die stark adsorbiert werden, aber keine Mischkrystalle bilden, können Blei in dem Bariumsulfat nicht ersetzen. Mit anderen Worten, die Menge Blei in dem Niederschlag ist, sobald das Endgleichgewicht erreicht ist, von der Gegenwart anderer Ionen, die von Bariumsulfat weitgehend adsorbiert werden, unabhängig (natürlich unter der Voraussetzung, daß die fremden Ionen nicht das Verhältnis der Aktivität der Barium- und der Blei-Ionen beeinflussen). Anderseits kann im Fall einer Mitfällung durch innere Adsorption (c) ein Ion ein anderes als Verunreinigung vorkommendes Ion mit derselben elektrischen Ladung ersetzen. So wird Bariumnitrat von Bariumsulfat stärker adsorbiert als Bariumchlorid. Folglich wird Bariumnitrat in weit höherem Grad mitgefällt als Bariumchlorid. Wird Bariumsulfat in Gegenwart von Nitrat und Chlorid gefällt, so wird kaum ein Mitfällen von Chlorid beobachtet. Es ist jedoch nicht gerechtfertigt, daraus zu schließen, wie es Balarew tut, daß aus einer Mischung, bestehend aus zwei fremden Ionen nur das eine Ion mitgefällt wird, während beide Ionen, sobald sie allein vorhanden sind, mitgefällt werden. Es hängt alles von der relativen Adsorbierbarkeit der verunreinigenden Ionen ab. Ionen derselben elektrischen Ladung konkurrieren, von dem wachsenden Niederschlag adsorbiert zu werden. Das am stärksten adsorbierte Ion wird in weit höherem Maß mitgefällt als das weniger adsorbierbare Ion. Das Verhältnis der Mengen der beiden in dem Niederschlag mitgefällten Ionen

[1]) Vergl. I. M. Kolthoff, Kolloid-Ztschrft. **68**, 190 (1934).

hängt hauptsächlich von ihrer relativen Adsorbierbarkeit und von ihren absoluten Konzentrationen in der Lösung ab. Wenn nun der Unterschied der Adsorbierbarkeit zweier Ionen ausgesprochen ist, so wird praktisch nur ein Mitfällen desjenigen Ions beobachtet, das am stärksten adsorbiert wird. Dieser Fall ist jedoch ein Ausnahmefall und nicht allgemein, wie es Balarew vermutet. Bei den Untersuchungen mit E. B. Sandell[1]) über Mitfällen mit Calciumoxalat ergab sich eine stärkere Adsorption von Natriumoxalat als von Kaliumoxalat an der äußeren Oberfläche von Calciumoxalat. Nach dem Obenstehenden wird unter gleichen Bedingungen viel mehr Natriumoxalat mitgefällt als Kaliumoxalat. Sind sowohl Natrium- als auch Kalium-Ionen in der Lösung, so wird aber ein Mitfällen beider Ionen beobachtet. Zum Beispiel wurde eine Mischung von 24 *ccm* 0,25 n-Alkalioxalatlösung und 55 *ccm* Wasser auf 100° erhitzt und mit 20 *ccm* 0,25 n-Calciumchloridlösung gefällt. In 1 *g* Niederschlag wurden, wenn das Alkalioxalat $Na_2C_2O_4$ war, 0,064 mmol Natriumoxalat gefunden, während, wenn das Alkalioxalat $K_2C_2O_4$ war, 1 *g* Niederschlag 0,0072 mmol Kaliumoxalat enthielt. Beim Wiederholen des letzten Versuchs in Gegenwart von 1 *g* Natriumchlorid wurden 0,0027 mmol Kaliumoxalat in dem Niederschlag gefunden. Obgleich Natriumoxalat viel stärker okkludiert wird als das Kaliumsalz, wird, wenn die Lösung einen Überschuß an Natriumsalz enthält, dennoch eine deutliche Okklusion von Kaliumsalzen beobachtet. Balarews[2])Auffassung: „innerhalb gegebener Grenzbedingungen vermögen bestimmte Adsorptionsschichten eines Sulfats (in Bariumsulfat) ein anderes Sulfat nicht aufzulösen: innerhalb gegebener Grenzbedingungen vermögen bestimmte Adsorptionsschichten eines Bariumsalzes ein anderes Bariumsalz nicht aufzulösen" steht im Gegensatz zu den meisten in der Literatur erwähnten experimentellen Angaben und ist theoretisch nicht haltbar und nicht gerechtfertigt. Es mag wohl wahr sein, daß eingeschlossenes Wasser, wie es in Vakuolen beobachtet wird, die in der Mutterlauge vorhandenen Salze enthält; es besteht aber durchaus kein Grund, anzunehmen und besonders nicht in diesem Fall, daß nur ein spezielles Salz auf diese Art durch eingeschlossenes Wasser gelöst wird. Außerdem ist die Menge der mitgefällten, in dem eingeschlossenen Wasser gelösten Verunreinigung in der Regel so gering, daß sie fast zu vernachlässigen ist, gegenüber der durch Adsorption der Ionen während des Wachsens des krystallinen Niederschlags mitgefällten Menge.

In Zusammenhang mit dem Gesagten sei noch erwähnt, daß Balarew meine Regel über Mitfällen, die sich auf das Verhältnis zwischen der Art der Adsorption von Ionen (Okklusion) und der Art der Fällung bezieht, nicht berücksichtigt. Ich habe abgeleitet, daß bei der Bildung eines Nieder-

[1]) Journ. Physical Chem. **37**, 443, 459 (1933). — [2]) Kolloidchem. Beih. **30**, 284 (1930).

schlags in Gegenwart eines Überschusses von Gitterkationen wir mit einem ausgesprochenen Mitfällen fremder Anionen rechnen können, während ein überwiegendes Mitfällen fremder Kationen beim Fällen eines Niederschlags in Gegenwart eines Überschusses von Gitteranionen stattfindet. Wird nun Bariumsulfat aus einer Nitrate enthaltenden Lösung in Gegenwart eines Überschusses von Barium-Ionen gefällt, so zeigt sich ein ausgesprochenes Mitfällen von Bariumnitrat, dagegen ein geringes Mitfällen von Bariumnitrat beim Fällen in Gegenwart eines Überschusses von Sulfat. Es soll noch hervorgehoben werden, daß man hieraus nicht folgern kann, daß eine Okklusion fremder Anionen gar nicht auftritt, wenn der Niederschlag in Gegenwart eines Überschusses von Gitteranionen und umgekehrt gebildet wird.

Die Regel besagt nur, daß die Okklusion fremder Anionen durch innere Adsorption stets größer ist beim Fällen in Gegenwart eines Überschusses von Gitterkationen als in Gegenwart eines Überschusses von Gitteranionen.

Die allgemeine Gültigkeit der Regel ist experimentell durch die Arbeiten von I. M. Kolthoff und E. B. Sandell[1]) über Mitfällen von Kationen und Anionen durch Calciumoxalat bewiesen. Andere, die Gültigkeit ebenfalls bestätigende Beispiele sind in der Literatur zu finden. Die folgende Tabelle ist als Beweis ihrer Richtigkeit der Arbeit von H. B. Weiser und J. L. Sherrick[2]) entnommen.

Tabelle II.
Mitfällen von Anionen mit Bariumsulfat.

Okklusion von	Art der Fällung	*g* äquivalent Anion je 100 Mol. $BaSO_4$
Cl'	$Ba^{\cdot\cdot}$ im Überschuß	1,58
Cl'	SO_4'' „ „	0,125
ClO_3'	$Ba^{\cdot\cdot}$ „ „	5,84
ClO_3'	SO_4'' „ „	2,27
MnO_4'	$Ba^{\cdot\cdot}$ „ „	2,85
MnO_4'	SO_4'' „ „	1,37

Bei der Besprechung meiner Klassifikation klagt Balarew: „so steigt die Anzahl der möglichen Arten der verunreinigten Systeme außerordentlich.“ Das ist wahr, doch was kann man dagegen tun? Man kann der Natur nichts vorschreiben, und es ist nicht immer möglich, eine Vielheit der Erscheinungen von einem einzigen Gesichtspunkt zu erklären.

[1]) a. a. O. — [2]) Journ. Physical Chem. **23**, 205 (1919); vergl. hierzu auch diese Ztschrft. **59**, 17 (1920).

Weiter oben wurde schon erwähnt, daß das sogenannte Mitfällen von Zinksulfid mit Kupfersulfid kein Mitfällen ist: trotzdem „erklärt" Balarew diese Erscheinung vom Gesichtspunkt der inneren Adsorption aus. Dagegen ist eine wirkliche Mischkrystallbildung von der Okklusion durch innere Adsorption an der aktiven Oberfläche usw. ganz verschieden.

2. Balarew verwirft den von mir gemachten Unterschied zwischen Adsorption an der Oberfläche in offener Verbindung mit der umgebenden Flüssigkeit und Okklusion. Durch diese Feststellungen entstellt er meine Auffassungen. Wenn es sich um eine Okklusion durch innere Adsorption (c) handelt, dann werden die als Verunreinigung vorkommenden Ionen während des Wachsens der Krystalle adsorbiert infolge der Wirkung von Kräften, die ebenfalls bei der Adsorption an der äußeren Oberfläche des Niederschlags wirksam sind. Jedoch besteht während der Fällung kein Adsorptionsgleichgewicht und die Menge der adsorbierten Ionen kann während des Wachsens (Okklusion) größer sein als den Gleichgewichtsbedingungen entspricht. Außerdem ist die aktive innere Oberfläche infolge der Anwesenheit der adsorbierten Ionen sehr groß. Da sich die als Verunreinigung vorhandenen Ionen im Innern des krystallinen Niederschlags befinden, wird es im allgemeinen lange dauern, bis die feste Phase mit der Lösung im Gleichgewicht steht. Beim Studium der Adsorption von Ionen an der äußeren Oberfläche erreichen wir gewöhnlich den Gleichgewichtszustand sehr schnell. Aber auch dieser Fall ist sehr kompliziert, da häufig die adsorbierte Menge nicht von der Größe der äußeren Oberfläche, sondern von der Größe der wirksamen aktiven Oberfläche abhängt. [Siehe I. M. Kolthoff[1]).]

3. „Die Behauptung von Kolthoff, daß ein Niederschlag, dessen Dimensionen nicht die kolloidalen überschreiten, nur durch (äußere) Adsorption verunreinigt werden kann, steht im Widerspruch mit den ganz wohl bekannten und allgemein angenommenen Tatsachen der dispersen Struktur und der Verunreinigung der typischen Sol-Teilchen." Es ist nicht ganz klar, was Balarew meint. Es ist wohl bekannt, daß Sole ihre Beständigkeit der Gegenwart an der Oberfläche adsorbierter peptisierender Ionen verdanken.

Ich selbst habe mich, wie ich noch erwähnen möchte, folgendermaßen ausgedrückt: Handelt es sich um äußerst feine Teilchen, dann kommt zuerst die äußere Adsorption in Betracht und die Okklusion durch innere Adsorption wird unbedeutend. Ohne weiter auf das Theoretische bei dieser Regel einzugehen, mögen einige experimentelle Tatsachen zum besseren Verständnis erwähnt werden.

Nach K. Fajans und F. Richter[2]) kann von Silberchlorid okkludiertes Thorium B durch Waschen mit verdünnter Säure fast vollständig

[1]) Kolloid-Ztschrft. **68**, 190 (1934). [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **48**, 700 (1915); vergl. diese Ztschrft. **87**, 209 (1932).

entfernt werden. Aus den von B. Moskovitz im hiesigen Laboratorium ausgeführten, nicht veröffentlichten Versuchen ergab sich, daß aus einer Kupfer enthaltenden Eisenlösung mit einem Überschuß an Ammoniak gefälltes Ferrihydroxyd nur ungefähr 20% Kupfer mehr enthält als ein Eisenhydroxydniederschlag, bei dem die ammoniakalische Suspension unmittelbar nach dem Fällen mit der Kupferlösung versetzt wurde. Wahrscheinlich ist das mitgefällte Kupfer nicht im Innern des Niederschlags (Okklusion) sondern an der Oberfläche adsorbiert.

4. „Fehlerhaft ist die Auffassung Kolthoffs, daß die äußere Adsorption von keiner praktischen Bedeutung sei, falls der Niederschlag makroskopischen Charakter besitzt." Ich habe in der Tat angegeben, daß die äußere Adsorption vom praktischen Gesichtspunkt aus vernachlässigbar klein ist, wenn der Niederschlag aus wohl charakterisierten Mikro- und Makrokrystallen besteht. Diese Auffassung ist so selbstverständlich, daß es wohl nicht nötig ist, näher darauf einzugehen. Natürlich kann die ganze Oberfläche von Bedeutung sein, wenn der Niederschlag sehr porös ist und eine große innere Oberfläche besitzt, die den Zutritt der Flüssigkeit gestattet.

5. „Daß die im Laboratorium dargestellten Krystallsysteme beim Stehenlassen altern, habe ich ausführlich untersucht und ganz klar festgestellt, wie oben schon erwähnt wurde. Der Versuch Kolthoffs, diese Behauptung weiter zu entwickeln, derart, daß beim Altern sich die Menge der eingeschlossenen fremden Stoffe vermindert, läßt sich nicht allgemein und streng anwenden." Unsere Auffassungen über das Altern frisch gebildeter krystalliner Niederschläge sind von denen Balarews ganz verschieden. Hier übergeht Balarew wieder unsere ausführlichen Untersuchungen über das Altern von frisch gefälltem Bleisulfat mit Thorium B als radioaktivem Indikator[1]). Es ist leider nicht möglich, die experimentell ermittelten Werte dieser Untersuchungen hier wiederzugeben; ich will nur einen kurzen Überblick über die wichtigsten Resultate geben, die von analytischem Interesse sind. Durch Mischen von 0,1 m-Bleinitratlösung mit 0,1 m-Kaliumsulfatlösung gefälltes Bleisulfat ist bei Zimmertemperatur deutlich mikrokrystallin. (Nadeln ungefähr 2—5 μ lang und 0,5—1 μ breit.) Bei einem solchen frisch gefällten Niederschlag ist der Krystallzustand noch unvollkommen und die Teilchen sind noch nicht völlig regelmäßig aneinander gelagert, wie sich dies aus der Prüfung mit Röntgenstrahlen ergibt. Läßt man den Niederschlag in der Mutterlauge stehen, so geht ein schneller und wirksamer Umkrystallisationsprozeß unter Bildung von fein ausgebildeten Krystallen vor sich.

[1]) I. M. Kolthoff und Ch. Rosenblum, Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 1264. 1658 (1934); **57**, 597, 607 (1935); Physic. Rev. **47**, 641 (1935). Vier weitere Arbeiten hierüber werden noch veröffentlicht.

Dieser erste Vorgang ist kein Ostwaldsches Reifen, sondern eine Ausbildung der Teilchen selbst, die zum Teil an einigen Stellen in Lösung gehen und sich an anderen Stellen wieder niederschlagen. Die Geschwindigkeit der Ausbildung hängt von der Löslichkeit der Krystalle in der Mutterlauge ab. Äthylalkohol setzt die Löslichkeit herab und verhindert das Altern. Beim Aufbewahren der Krystalle in absolutem Alkohol oder in lufttrockenem Zustand tritt überhaupt kein Altern ein. Wird die Löslichkeit durch Zusatz von Methylalkohol verringert, so wird die Geschwindigkeit der Ausbildung der Krystalle ebenso beeinträchtigt. Bei den letzten von G. Noponen angestellten Versuchen, die bald veröffentlicht werden sollen, hat es sich wieder gezeigt, daß nach dem Fällen von Bariumsulfat bei Zimmertemperatur eine ausgesprochene Vervollkommnung der Teilchen infolge Umkrystallisation auftritt. Bei einer solchen Umkrystallisation gehen die als Verunreinigung vorkommenden und an der inneren aktiven Oberfläche adsorbierten Ionen mit den Bestandteilen des Niederschlags in Lösung. Das Wachsen der umkrystallisierenden Teile geht viel langsamer vor sich als das Wachsen der Krystalle bei der ersten Fällung; folglich wird während der Umkrystallisation ein Adsorptionsgleichgewicht erreicht. Ferner enthält das umkrystallisierte Salz eine weniger aktive Oberfläche während und nach der Ausbildung als der ursprüngliche Niederschlag. Infolge dieser durch Umkrystallisation verursachten Ausbildung nimmt die Menge der okkludierten Ionen ganz allgemein mit dem Altern in der Mutterlauge ab. Digerieren ist besonders von Vorteil, da höhere Temperaturen die Umkrystallisation begünstigen. Charakteristische Beispiele über den günstigen Einfluß des Digerierens finden sich in den Arbeiten mit Sandell[1]) über Mitfällen mit Calciumoxalat.

In ähnlicher Weise wurde festgestellt, daß Barium-[2]) und Bleisulfat durch Digerieren in der Mutterlauge reiner werden. Es soll natürlich nicht gesagt werden, daß Altern durch Digerieren vollkommen reine Niederschläge gibt. Dies wird von der Adsorbierbarkeit der verunreinigenden Ionen abhängen. Wenn diese mit dem Niederschlag Mischkrystalle bilden, werden durch wiederholtes Umkrystallisieren homogene Mischkrystalle gebildet werden. Wir haben diesen Fall eindeutig bei Bleisulfat und Thorium B[3]) und bei Bariumsulfat-Bleisulfat[4]) gezeigt. Nach dem Erreichen des Gleichgewichts hängt die im Niederschlag vorhandene Bleimenge von dem Teilungskoeffizienten und der Aktivität der Barium-Ionen und der Blei-Ionen in der Lösung ab. Bei Mischkrystallbildung wird

[1]) Journ. Physical Chem. **37**, 443, 459 (1933). — [2]) E. T. Allen und J. Johnston, Journ. Americ. Chem. Soc. **32**, 588 (1910); vergl. diese Ztschrft. **50**, 182 (1911). J. Johnston und L. H. Adam, Journ. Americ. Chem. Soc. **33**, 829 (1911); vergl. diese Ztschrft. **51**, 493 (1912). — [3]) I. M. Kolthoff und Ch. Rosenblum, a. a. O. — [4]) Mit G. Noponen, nicht veröffentlicht.

der digerierte Niederschlag nicht ganz rein sein, sondern unter Gleichgewichtsbedingungen so viel von der Mischkrystalle bildenden Komponente enthalten als dem Verteilungssatz nach Berthelot-Jungfleisch entspricht. Wenn von vornherein bei der ersten Fällung eine stabile Form des Niederschlags gebildet wird, so tritt beim Digerieren nur eine unvollständige Umkrystallisation ein und man wird auf diese Weise schwerlich einen reinen Niederschlag erhalten. Behandeln bei hohen Temperaturen (200—250° C), z. B. in zugeschmolzenen Röhren, könnte in diesem Fall sehr nützlich sein. Dies ist jedoch nicht experimentell festgestellt.

Aus obigen Betrachtungen haben wir die Regel abgeleitet, daß sehr reine Niederschläge allgemein erhalten werden, wenn sie unter den analytisch ungünstigsten Bedingungen gebildet wurden: Kalt Fällen aus konzentrierten Lösungen. Der erste, fein verteilte, sehr unreine und unvollkommene Niederschlag ist einem ausgesprochenen Alterungsprozeß ausgesetzt. Verdünnen nach dem Fällen, Zusatz einiger Chemikalien, wenn zulässig, zum Erhöhen der Löslichkeit (z. B. durch Zugabe von Salzsäure bei Bariumsulfat) und Digerieren über Nacht. Während dieser Zeit tritt eine ausgesprochene Umkrystallisation auf und die entstandenen Krystalle sind verhältnismäßig rein. [Siehe die experimentell gefundenen Werte bei Calciumoxalat von I. M. Kolthoff und E. B. Sandell[1]).] Es soll noch erwähnt werden, daß die Umkrystallisation störende Substanzen nicht zugegen sein dürfen. Bei unseren Untersuchungen fanden wir[2]), daß auf frisches Bleisulfat adsorbiertes Wollviolett die Umkrystallisation bei Zimmertemperatur verhindert. Die Anwesenheit solcher störender Stoffe ist beim analytischen Arbeiten jedoch sehr selten. Falls eine Nachfällung auftritt, oder eine chemische Reaktion zwischen Niederschlag und Mutterlauge, so wird das Altern natürlich einen ungünstigen Einfluß auf die Reinheit haben.

6. „Nachdem Kolthoff schreibt, daß meine Arbeiten über die innere Adsorption interessante Tatsachen enthalten und daß er über die Verunreinigungen durch Mitfällen in der Tat fast meine Auffassung annimmt[3]), macht er gegen meine Theorie und meine Aufstellung folgende Einwendungen." Aus dem oben Angeführten ist klar ersichtlich, daß ich Balarews Auffassungen über Mitfällen nicht annehme, obwohl ich zugebe, daß seine Arbeiten viel Interessantes enthalten. Das ganze Problem ist jedoch äußerst verwickelt. Man kann Beiträge anderer Forscher anerkennen, auch wenn man mit ihren Auffassungen nicht übereinstimmt. Balarews Art zu kritisieren kann ich aber nicht anerkennen; sie ist ungerecht und unwissenschaftlich. Er gibt ganz bewußt eine

[1]) a. a. O. — [2]) I. M. Kolthoff und Ch. Rosenblum, Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 607 (1935); **58**, 116, 121 (1936). — [3]) Von mir gesperrt.

Entstellung unserer Auffassungen und übergeht unsere experimentellen Beiträge. Ich werde mich deshalb weiterhin in keine Diskussion, die vom wissenschaftlichen Standpunkt aus belanglos sein würde, einlassen. Wesentlich bei wissenschaftlichen Betrachtungen ist die Frage: „Was ist richtig?" und nicht „wer hat recht?"

Nachschrift: Nachdem obenstehende Mitteilung eingeschickt war, hat Balarew[1]) unter dem Titel: „Die Natur des Einschließens von ZnS in CuS" eine neue Arbeit veröffentlicht. Er schreibt u. a.: „Die Versuche Kolthoffs haben ihm gezeigt, daß das mitgefällte ZnS sich immer fast vollkommen in konzentrierterer H_2SO_4 auflösen läßt, welcher Umstand diesen Forscher zu der Annahme führt, daß wir in diesem Fall kein Mitfällen, sondern einen Fall von Nachfällen haben, d. h. daß sich dabei zuerst rein oder fast rein CuS ausscheidet und auf seiner Oberfläche sich ZnS absetzt". In unseren ursprünglichen Arbeiten haben wir direkt bewiesen, daß das ZnS nachgefällt wird; wir haben jedoch nie diese Schlußfolgerung aus dem von Balarew zitierten Versuche gezogen. Balarews absichtlich falsche Wiedergabe ist von wissenschaftlichem Standpunkte nicht zu rechtfertigen. Nach der Zusammenfassung über die Nachfällung, welche in meiner obenstehenden Mitteilung gegeben ist, brauche ich kaum gegen Balarews Schlußfolgerung Stellung zu nehmen: „Dadurch ist der einzige[2]) bekannte Fall eines Nachfällens nach der Klassifikation der Arten von Verunreinigung eines Krystallniederschlags nach Kolthoff experimentell widerlegt."

Fehlerquellen der Arsenbestimmung nach der Reaktion von Gutzeit auf Papierstreifen.

Von

W. Mühlsteph.

Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung in Tharandt.

[Eingegangen am 23. Dezember 1935.]

Zur Arsenbestimmung wurde von W. Deckert (10)[3]) als einfache und rasch ausführbare Einheitsmethode eine Arbeitsweise empfohlen, wie sie zuerst von C. R. Sanger und O. F. Black (1) benutzt und später u. a. von K. Beck und E. Merres (2) beschrieben wurde. Weitere Angaben finden sich bei R. Steinbrück (13), G. Lockemann und B. Fr. v. Bulow (17) und besonders bei F. Hefti (16). Danach führt man Arsenverbindungen mit Zink und Säure in Arsenwasserstoff über und beobachtet die Länge und Intensität der Färbung, die Arsenwasserstoff auf

[1]) Diese Ztschrft. **102**, 408 (1935). – [2]) Von mir gesperrt. – [3]) Die Zitate finden sich am Schluß der Abhandlung S. 343.

Tabelle I.
Angaben der Literatur zur Ausführung der Arsenbestimmung

Autor	Säure	Konzentration	Katalysator	Rohrfüllung zur Gasreinigung
Sanger und Black (1)	HCl	5%	—	Papierschnitzel mit Bleiacetat getränkt, Baumwolle ziemlich trocken, im Exsiccator aufgehoben.
Treadwell (21)	H_2SO_4	1:4	—	Papier mit 5%igem Bleiacetat getränkt, feuchter Wattebausch mit 1%igem Bleiacetat.
Becku.Merres (Smith) (2)	H_2SO_4	10%	$SnCl_2$	Papier mit Bleiacetat getränkt,Baumwollfäden mit Bleiacetat getränkt.
Cribier (3)	H_2SO_4	1:4	—	—
Steinbrück (4)	wie Beck u. Merres	—	Zn+Cu legiert Zn verkupfert	—
Collins (5)	—	—	—	Papier mit 5%igem Bleiacetat getränkt und getrocknet, Glaswolle mit Bleiacetat befeuchtet.
Kemmerer u. Schrenk (6)	—	—	—	—
Ward (7)	—	—	—	Cellulose durch Glaswolle ersetzt (hydrolytische Zersetzung der Cellulose).
v. Fellenberg (8)	—	—	Pt-Blech	Verbandstoff abgepreßt + 2 Tropfen Bleizucker (2n-Lösung).
Martinu. Pien (9)	H_2SO_4 od. HCl	15 Vol.-% 1:1	—	Waschen mit alkalischer Hypochloritlösung.
Deckert (10)	H_2SO_4	1:4	Pt-Blech	Feuchte Füllung wie bei Treadwell.
Gnessin (12)	—	—	—	Papier mit 5%iger Bleiacetatlösung getränkt, im Trockenschrank oder im Exsiccator getrocknet.
Schröder und Lühr (14)	H_2SO_4	20%	—	Papier mit 5%iger Bleiacetatlösung getränkt, Wattebausch mit 1%iger Bleiacetatlösung getränkt und getrocknet.
Hünerbein (15)	H_2SO_4	1:4 (Vol.)	Zn+Cu legiert oder 1 *ccm* gesätt. $CuSO_4$-Lösung	Tropfenfänger mit Glasbrocken, Trockenturm mit krystallisiertem Calciumchlorid.

Tabelle I (Schluß).
mit Hilfe der Gutzeitreaktion nach der Streifenmethode.

Reagensträger	Bemerkungen
$HgCl_2$, Papier nicht feucht werden lassen.	Gas mit konstanter Feuchtigkeit — nicht trocknen. — Nach 10 Minuten Wasserstoffentwicklung Versuchslösung zusetzen.
$HgCl_2$, Streifen an der Luft getrocknet.	—
$HgBr_2$, auf Zeichenpapier an der Luft getrocknet.	Färbung nach Länge und Stärke vergleichen.
$HgCl_2$, auf dickem Zeichenpapier an der Luft getrocknet.	—
$HgBr_2$, Streifen 7 *mm* breit, der Länge nach in der Mitte gebrochen.	—
$HgBr_2$, auf Papierstreifen getrocknet.	Nicht Intensität sondern Länge der Flecken der entwickelten Arsenwasserstoffmenge proportional.
$HgBr_2$, Streifen getränkt, bei 105° getrocknet, im Exsiccator abkühlen lassen.	—
—	—
$HgCl_2$, auf Schreibmaschinenpapier, an der Luft trocknen.	Eine Füllung für 20 Bestimmungen Mikromethode unter 58 γ As.
$AgNO_3$, auf dickem, aschefreiem Papier zwischen Filtrierpapier abpressen.	—
$HgBr_2$, auf hartem Zeichenpapier, an der Luft getrocknet.	Temperatur regulieren.
$AgNO_3$	—
$HgBr_2$ — Filtrierpapier (602 extra hart) — Streifen an der Luft getrocknet.	Methode mit einseitiger Färbung.
Watte mit warm gesättigter $HgCl_2$-lösung getränkt, ausgepreßt, bei 60—70° getrocknet.	Länge streng proportional der Menge AsH_3, unabhängig von Strömungsgeschwindigkeit.

Papierstreifen hervorruft, die mit Quecksilberbromid getränkt und in Röhren eingehängt sind. Die Menge des Arsens ermittelt man durch Vergleich mit Farbbildern, die mit bekannten Mengen Arsen erzeugt werden. Sanger und Black (1) schickten die entwickelten Gase durch einen Wattebausch, um mitgerissene Tropfen zurückzuhalten. Nach später gegebenen Vorschriften durchstreichen die Gase zur Reinigung von Schwefelwasserstoff, der bei Sanger und Black infolge Verwendung von Salzsäure nicht auftreten konnte, zwei aufeinander gesetzte Röhrchen (21), von denen das erste mit Bleiacetat-Papier, das zweite mit Bleiacetat-Watte oder Baumwollfäden gefüllt ist. Während Sanger und Black (1) eine Eichreihe als „Standard-Skala" für viele Versuche benutzten, muß nach Deckert für jeden Versuch die Eichreihe neu mit angesetzt werden, um sie immer unter gleichen Bedingungen wie die Versuchsfärbungen herzustellen. Zahlreiche Störungen veranlaßten zu häufigem Wechsel der Versuchsausführung, wie ich es im einzelnen in Tab. 1 (S. 334 335) zusammengestellt habe, um eine lange Beschreibung zu ersparen.

An der Versuchsanordnung selbst wurde seltener geändert. So verwendet R. Steinbrück (13) winkelförmig gekniffte Reagenspapierstreifen, um das Arsen vollständig abzufangen. H. Schröder und W. Lühr (14) lassen den Arsenwasserstoff durch Röhrchen aus Reagenspapier streichen, wodurch sie eine einseitige Färbung erreichen gegenüber der Streifenmethode, bei der 2 Seiten und diese oft ungleichmäßig lang gefärbt werden. R. Hünerbein (15) benutzt statt der Papierstreifen Sublimatwatte, wobei der störende Einfluß der übrigen Versuchsbedingungen nicht wesentlich sein soll.

Man muß feststellen, daß es nicht so sehr an immer neuen Ausführungsformen wie an ihrer Begründung und einer Klärung der Fehlerquellen mangelt. Während man wichtige Beobachtungen von Sanger und Black sowie Hefti vernachlässigt, wird oft das Versagen in Einzelheiten wie z. B. in der Cellulose-Hydrolyse (7) der Füllung oder in verschiedener Streifenbreite (17) gesucht, die in Wirklichkeit unwesentlich sind. Zusammmengefaßt sind für den Ausfall der Probe die folgenden Punkte maßgebend, deren Einfluß nachzuprüfen Zweck der vorliegenden Arbeit ist.

I. Die Vorbereitung der Apparatur: Die Füllung erfolgt mit gut getrockneten, mit feuchten, ausgepreßten oder mit feuchten Absorptionsstoffen: als solche dienen Filtrierpapier, Watte, Fäden, Glaswolle. Benutzt wird auch krystallisiertes Calciumchlorid, oder es wird mit Flüssigkeit gewaschen.

II. Der Reagensträger: Verwendet werden Schreibpapier, Zeichenpapier, dickes Filtrierpapier, Filtrierpapier 602 extra hart, Watte, und zwar lufttrocken, über Calciumchlorid getrocknet und aufbewahrt, im Trockenschrank getrocknet.

III. Die Wasserstoffentwicklung: Sie ist abhängig von der Art des Katalysators, von der Menge Zink, von der Menge und Konzentration der Säure.

IV. Die Untersuchungslösung.

I. Die Vorbereitung der Apparatur.

Sanger und Black verlangen die Einhaltung eines gleichmäßigen Feuchtigkeitszustandes der entweichenden Gase, eine Forderung, die später unerwähnt und mir deshalb zunächst unbekannt blieb. Einige Unregelmäßigkeiten bei Arsenbestimmungen veranlaßten mich zu Versuchen, die in Tab. II (S. 338) wiedergegeben sind und die Beobachtungen von Sanger und Black bestätigen.

Je nach der Einwirkung der Röhrchenfüllung auf den Feuchtigkeitszustand der entwickelten Gase fällt die Reaktion verschieden aus. Bei ganz trockenem Zustand von Reagensträger und Gasen kommt keine Reaktionsfärbung zustande. Trocknende Wirkung führt zu ausgedehnten, hellen und fleckigen Bildern, Befeuchtung zu kurzen, dunkel getönten. Die Versuche 9—11 zeigen, wie wechselnde Versuchsausführung das Ergebnis bei Anwendung gleicher Arsenmengen beeinflußt. Die folgenden Versuche deuten an, wie die Ausdehnung der Färbung mit steigender Feuchtigkeit der Fäden bei gleicher Arsenmenge zahlenmäßig abnimmt:

Feuchte Fäden 13 13 *mm* gleichmäßig braun, scharf abgegrenzt, ausgepreßte Fäden 14 14 *mm* gleichmäßig braun, scharf abgegrenzt, lufttrockene Fäden 18 18 *mm* hellbraun, gut abgegrenzt, bei 100° getrocknete Fäden 25 25 *mm* verschwommen, schlecht meßbar.

In diesen Beobachtungen liegt der Grund für die Schwierigkeit der Benutzung der „Standardstreifen" (1): denn die übrigen Bedingungen lassen sich leicht gleichhalten, nicht aber der Feuchtigkeitszustand der Apparatur. Ein Wattebausch hat auf den Versuch weniger Einfluß als die Röhrenfüllung, mit der man den Feuchtigkeitszustand weitgehend regeln kann. Sanger und Black entwickeln vor Zusatz der Versuchslösung 10 Minuten Wasserstoff, damit sich gleichmäßige Bedingungen einstellen. Beobachtet man die Wasserstoffentwicklung, ohne Reagenspapier einzuhängen, so sieht man in den Reagensröhren sich Wasser kondensieren, das sonst von dem Reagenspapier aufgenommen wird und sicher für die Ausbildung der Färbung wichtig ist. Wenn die Hygroskopizität der Cellulose maßgebend für die Reaktion wäre, so müßte der Einfluß von Wolle oder Glaswolle geringer sein. Tatsächlich erhält man kaum Unterschiede, ob man diese Stoffe trocken oder feucht anwendet. Jedoch sind die Bilder nicht so gut abgegrenzt wie bei der Verwendung von feuchten Baumwollfäden.

Der Einwand von Lockemann (19), daß Arsenwasserstoff durch feuchtes, faseriges Material zersetzt wird, ist wiederholt (10, 13) zurück-

gewiesen worden. Ich konnte in dem durch mehrere Versuche von Schwefelwasserstoff geschwärzten Bleiacetatpapier nur Spuren Arsen nachweisen. Nachdem Baumwollfäden für viele Versuche mit größeren Mengen Arsen benutzt worden waren, ließen sich in der Füllung von 2 Röhrchen zusammen 0,02 *mg* As darin nachweisen. Diese Menge bedeutet, auf den einzelnen Versuch umgerechnet, keinen Fehler, zumal derselbe Verlust in den Vergleichsröhren zu erwarten ist.

Tabelle II.

Einfluß der Feuchtigkeit auf die Färbung von Zeichenpapier.

Nr.	Versuchs-Anordnung	Feuchtigkeitszustand	Färbung
1	Gebraucht.	Getrocknet und 2 Tage an der Luft gelegen.	Unregelmäßige Färbung fleckig und streifenweise bis zum Austritt an die Luft.
2	Wie 1 mit Calciumchlorid-Schicht.	Wie 1 und Gase getrocknet.	
3	Wie 1 mit angefeuchteterFiltrierpapierrolle.	Wie 1 und Gase befeuchtet.	Kurze intensive Färbung.
4	Frische Füllung, mit $CaCl_2$-Röhre.	Trocken, Gase getrocknet.	Färbung nur beim Austritt an die Luft.
5	Wie 4, über Calciumchlorid feuchte Filtrierpapierrolle.	Getrocknete Gase befeuchtet.	Gut abgegrenzte Färbung.
6	Übliche Anordnung.	Feucht, angefeuchtetes Reagenspapier.	Färbung gut, am Anfang dunkel, nach dem Ende zu verlaufend.
7	Wie 6, mit Calciumchlorid-Rohr.	Getrocknete Gase, angefeuchtetes Reagenspapier.	Gleichmäßig braun.
8	Statt Baumwollfäden krystallisiertes Calciumchlorid.	Gase mäßig getrocknet.	Ganz schwache Färbung über den ganzen Streifen.
9	Wie üblich.	Fäden trocken, Reagenspapier lufttrocken.	4 *cm* gleichmäßig gefärbt.
10	Wie üblich.	Baumwollfäden feucht, Reagenspapier lufttrocken.	1,2 *cm* teils dunkler gefärbt.
11	Wie üblich.	Baumwollfäden feucht, Reagenspapier trocken.	1,8 *cm* teils dunkler gefärbt.

II. Der Reagensträger.

Von den Stoffen, die als Reagensträger empfohlen werden, sind Schreibpapier und Filtrierpapier 602 extra hart ungeeignet, da sie sich leicht krümmen. Meistens wird neben dickem Filtrierpapier (ich benutzte extra dickes Filtrierpapier Nr. 598 für Capillaranalyse von Schleicher und Schüll) hartes Zeichenpapier verwendet. Aufbau, Trockenzustand und die Wasseraufnahmegeschwindigkeit des Reagensträgers sind wesentlich für den Ausfall der Reaktion, wie die in Tab. III zusammengestellten Versuche beweisen.

Tabelle III.

Einfluß des Reagensträgers auf die Färbung bei verschiedener Feuchtigkeit und gleichem Arsengehalt.

Füllung des Reinigungsrohrs	Filtrierpapier		Zeichenpapier	
	lufttrocken	trocken 100°	lufttrocken	trocken 100°
Feucht	10/13 unscharfe Grenze	19/20 scharfe Grenze	18/19 gut	23/27 unscharfe Grenze
Feucht, mit trockenem Wattebausch	9/11 scharfe Grenze	25/27 scharfe Grenze	17/18 gut	(14/16) hell, ausgedehnte Färbung
Kryst. Calciumchlorid	25/25 hellbraun	Über den ganzen Streifen hellbraun	40/45 schlecht AsH_3 ist entwichen	Keine Färbung

Danach darf man Zeichenpapier nur lufttrocken und mit feuchter Füllung benutzen. Andernfalls erhält man keine deutliche Farbzone. Im Gegensatz dazu erzielt man mit getrocknetem Reagensfiltrierpapier besonders scharf abgegrenzte und dunkler getönte Bilder. Bei Watte geht die Aufnahme von Wasser so rasch und genügend vor sich, daß selbst bei Trocknung mit krystallisiertem Calciumchlorid eine gute Reaktion zustande kommt. In das poröse Filtrierpapier vermag die Feuchtigkeit und damit die Reaktion schneller einzudringen als in das harte, geleimte Zeichenpapier, was man am Querschnitt des gefärbten Streifens unter dem Mikroskop verfolgen kann. Bei Zeichenpapier ist das Innere farblos, das Filtrierpapier ist durch und durch gefärbt. Hefti beobachtete deswegen die Flecken im durchfallenden Licht. Keinesfalls darf, wie W. A. Collins (5) verlangt, ohne Rücksicht auf die Farbtiefe nur die Länge beurteilt werden; nach Beck und Merres müssen bei gleichen Arsenmengen die Reaktionsfärbungen in Länge und Tiefe übereinstimmen. Bis zu Mengen von 0,02 *mg* Arsen zeigen sich in der Beurteilung keine Schwierigkeiten. Mengen von mehr als 0,04 *mg* As lieferten, besonders bei getrocknetem Reagensfiltrierpapier, keine übereinstimmenden Farblängen. Auf Zeichenpapier manchmal auftretende hauchartige Färbungen dürfen nicht überbewertet werden, wofür ein weiterer Versuch den notwendigen Anhalt ergibt.

Die Reagens-Filtrierpapier-Röhrchen von Schröder und Lühr (14) bieten keine Vorteile. Reagenswatte (15) läßt sich schwer gleichmäßig in die Röhren stopfen, was für die Farblänge ausschlaggebend ist, und ist erst für Mengen über 0,01 *mg* As verwendbar.

Die Farben auf Reagenspapier ließen sich längere Zeit sehr gut durch Einlegen zwischen Lichtbildkartons erhalten. Bei Anwendung von Zeichenpapier konnte ich unter Beachtung dieser Maßregeln für zahlreiche Bestimmungen eine Eichreihe verwenden. Zu jedem Versuch mit bekannten Mengen Arsen angesetzte Kontrollen lassen eintretende Veränderungen im Zustand der Apparatur erkennen.

III. Einfluß des Katalysators, der Säuremenge und Konzentration.

Die Ausführungen von Hefti (16) sind für die Wahl des Katalysators meist zutreffend. In Tab. IV sind einige Versuche zusammengestellt, die die katalytische Einwirkung von Platinlöung, Kupfersulfatlösung, Verkupferung, Zink-Kupfer-Legierung bei Zusatz von Arsenlösung und bei erhöhter Säurekonzentration zeigen.

Tabelle IV.
Katalytischer Einfluß auf die Wasserstoffentwicklung aus Zink und Schwefelsäure in *ccm* während je 5 Minuten.

Katalysator	Pt-Lösung			$CuSO_4$-Lösung			Verkupfert			Zn-Cu-Legierung					
				5 Tropfen verdünnt		gesättigt				frisch		gebraucht			
ccm AsV-Lösung	0	2	4	0	2	0	0	2	4	0	2	0	0,5	2	4
Minuten	Je 40 *ccm* Schwefelsäure (10%ig)														
5	120	125	—	20	—	280	130	590	590	75	-	350	640	–	550
10	150	235	—	45	100	370	—	320	300	140	—	300	270	-	310
15	150	160	—	45	120	150	195	110	100	220	—	200	110	—	110
20	130	110	—	40	50	80	105	—	—	150	—	90	40	—	60
30	65	70	—	25	55	45	40	25	—	90	—	80	—	—	20
40	35	—	—	20	15	—	—	—	—	55	—	20	—	—	—
50	25	—	—	17	15	—	15	—	—	30	—	—	—	—	—
Temp.-Erhöhg. °C	11	13,5	—	4	6	18	13,5	23,5	21,5	15,5	–	20,5	—	20	20
Minuten	Je 50 *ccm* Schwefelsäure (5%ig)														
5	25	40	20	10	—	125	45	240	360	20	120	65	130	200	300
10	55	—	40	35	90	185	95	—	240	50	210	110	150	220	220
15	50	65	—	—	80	150	—	190	80	60	160	110	—	150	120
20	60	55	60	40	50	100	100	70	45	50	80	110	150	70	40
30	50	45	45	35	40	45	70	20	20	45	50	75	55	35	20
40	30	30	35	25	20	20	50	—	0	30	20	50	—	—	—
50	25	30	30	15	10	—	30	—	0	25	—	35	—	—	—
Temp.-Erhöhg. °C	4,5	4,5	7	4,5	6	10	8	10	12	4	9	9,5	11	12	18,5

Die Zahlen geben an, wieviel *ccm* Wasserstoff jeweils innerhalb 5 Minuten im Verlauf des Versuchs entwickelt werden.

Platinblech entwickelt zu langsam und ruhig Wasserstoff, so daß fünfwertiges Arsen ganz ungenügend ausgetrieben wird. Verdünnte Platinlösung, tropfenweise zugefügt, bewährte sich sehr gut.

Kupfersulfatlösung läßt sich verdünnt gut verwenden. Hünerbein (15) gibt ohne Schädigung 1 *ccm* gesättigte Kupfersulfatlösung zu. Oberflächlich verkupfertes Zink entwickelt im Anfang sehr heftig Wasserstoff, und die Erzeugung wird durch zugesetztes Arsen noch stark beschleunigt. Mit den besten Erfolgen verwendete ich wie Hefti eine Zink-Kupfer-Legierung, die ich durch Umschmelzen oberflächlich verkupferten Zinks im Hessischen Tiegel herstellte. Sie hat den Vorteil, daß bei wiederholtem Zusatz von Säure die Wasserstoffentwicklung sich gleichmäßig fortsetzt.

Die Säurekonzentration paßt man dem Katalysator an. Deckert (10) verwendet bei Platinblech Schwefelsäure (1:4). Für Platinlösung fand ich am besten 10—15%ige Säure. Unterschiede in der Konzentration der Säure wirken sich hierbei nicht so aus wie bei Kupfer. Bei diesem Katalysator hängt die geeignete Konzentration von seiner Anwendungsform und Menge ab. So findet nach Hefti bei 10%iger Schwefelsäure zu träge Wasserstoffentwicklung statt; ich fand für meine Versuche eine 5%ige Schwefelsäure geeignet.

Die Säuremenge, die meist angegeben wird, ist nach meinen Erfahrungen unnötig groß. Es genügten 10 *g* Zink-Kupfer-Legierung und 50 *ccm* 5%ige Schwefelsäure, um 0,05 *mg* Arsen annähernd auszutreiben. Bei Anwendung von 80 und 160 *ccm* Schwefelsäure ist die Arsenabgabe weniger vollständig. Weder Steigerung der Wasserstoffentwicklung noch wiederholter Zusatz von Säure fördern die Bestimmung. Eine möglichst vollständige Abgabe fünfwertigen Arsens bewirkt am besten die Zink-Kupfer-Legierung. Günstig ist für die Bestimmung, daß die zurückbleibende Arsenmenge proportional ist der ursprünglich vorhandenen.

IV. Die Untersuchungslösung.

Daß man bei Vergleich einer Versuchslösung von fünfwertigem Arsen mit einer Eichlösung von dreiwertigem zu niedrige Arsengehalte ermittelt, ist zu erwarten, da die Reduktion des fünfwertigen Arsens weniger rasch vor sich geht und die Länge der Färbung nicht nur von der Arsenmenge, sondern auch von der Geschwindigkeit des Entweichens des Arsenwasserstoffs abhängt. Bei Anwendung gleicher Mengen drei und fünfwertigen Arsens zeigen sich mit Platinlösung als Katalysator bis 0,04 *mg* As nur geringe Unterschiede, größere mit der Kupfer-Zink-Legierung. Mit Erfolg benutzte ich für die Vergleichswerte eine mit Wasserstoffperoxyd behandelte Arsentrioxydlösung, während gewöhnlich

(10) die Versuchslösung mit Hydrazinsulfat reduziert wird. Ich machte die Beobachtung, daß dreiwertiges Arsen allen Schwankungen des Versuchsverlaufs bedeutend stärker unterworfen ist als fünfwertiges.

Gegen den häufig benutzten Aufschluß mit rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure im Kjeldahlkolben aus Glas wandte Lockemann (20) ein, daß sich aus dem Kolben wesentliche Mengen Arsen herauslösen. Da eine solche Beobachtung noch nirgends erwähnt worden ist, hält er alle Bestimmungen bis 0,04 *mg* As für ungenau. Ich habe bei vielen Versuchen schon vor Lockemanns Veröffentlichung gleichzeitig in Blindproben nur Mengen unter 0,002 *mg* As je Versuch gefunden, eine Menge, deren einwandfreie Bestimmung unter der Genauigkeit der hier beschriebenen Methode liegt. Um ungünstige Bedingungen zu erproben, dampfte ich in je einem gebrauchten und einem ungebrauchten Kjeldahlkolben je 60 *ccm* rauchende Salpetersäure mit 20 *ccm* konz. Schwefelsäure während 4mal 9 Stunden allmählich ein, wobei sich 0,01, bezw. 0,0075 *mg* As lösten. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse aber anders, weil bei Vorhandensein von Substanz ein großer Teil der Säure gebunden wird oder in Form von Stickoxyden entweicht, während bei der Blindprobe die Salpetersäure allmählich verdampft wird. Um die Kochzeit im Glaskolben abzukürzen, kann man die anfängliche Behandlung in einer Porzellanschale vornehmen. Tatsächlich untersuchte ich nach Aufschluß im Glaskolben öfter Proben, die nur Spuren Arsen enthielten. Wie groß der Fehler durch Löslichkeit von Arsen aus dem Glas sein kann, zeigt Tab. V, für die ich auf Grund der oben mitgeteilten Mindest- und Höchstwerte des gelösten Arsens den Fehler auf 1 *kg* Untersuchungssubstanz umgerechnet habe. Danach ist Vorsicht in der Beurteilung geboten, wenn in einem Aufschluß weniger als 0,005 *mg* As bestimmt wird. Je größer die Untersuchungsmenge gewählt wird, um so einwandfreier fällt das Ergebnis aus.

Tabelle V.

Fehler der Arsenbestimmung durch Arsenlöslichkeit aus dem Kjeldahlkolben.

Bei Anwendung von	Umrechnungsfaktor auf 1 *kg* Substanz	Arsengehalt der Blindprobe *mg*	Fehler *mg* je 1 *kg*	Arsengehalt der Blindprobe *mg*	Fehler *mg* je 1 *kg*
0,5 *g* Subst.	2000	0,01	20	< 0,002	< 4
1 „ „	1000	0,01	10	< 0,002	< 2
5 „ „	200	0,01	2	< 0,002	< 0,4

Vielfach werden an die Genauigkeit der Bestimmung größere Forderungen gestellt, als vernunftgemäß der Zuverlässigkeit der Probenahme entspricht. So lagen mir Wasserproben mit Schmutzstoffen vor, bei deren Analyse ich im Wasser nur 0,12 *mg* As/l, dagegen in den abgetrennten

und sortierten Verunreinigungen Arsenmengen von 125 *mg* As, 900 *mg* As, 1200 *mg* As im *kg* fand. Deren Menge ist wesentlich für den Arsengehalt der Wasserprobe, die nach üblicher Arbeitsweise im ganzen verarbeitet, andere Zahlen liefert und zu falschen Schlüssen führen kann. Gleichmäßige Proben lassen sich oft nur schwer nehmen, weil das Arsen ungleichmäßig verteilt vorliegt, z. B. in den von Bienen eingesammelten Pollen oder in den folgenden Beispielen:

Korngröße	Humus	Bodenprobe	Staub	aus Regenwasser
$< 0{,}25$ *mm*	100	125	580	500 *mg* As/*kg*
0,25—1 „	43	80	780	355 „ „ „
> 1 „	—	—	—	44 „ „ „

Schluß.

Für die Wahl der Analysenmethode ist maßgebend die verlangte Empfindlichkeit. Bei Einzelproben ist die Marsh-Liebig-Methode (18), für Reihenbestimmungen die eben beschriebene Arbeitsweise zu empfehlen. Für einwandfreie Ermittelung kleinster Arsenmengen unter 0,005 *mg* As in einem Aufschluß ist die Vorchrift von Lockemann (17, 20), für größere Mengen die von Deckert (10) zu befolgen.

Für das Arbeiten nach der behandelten Methode ist entsprechend meinen Ausführungen zu beachten, daß ein gleichmäßiger Feuchtigkeitszustand erhalten bleibt. Dieser hängt ab von der Füllung der Reinigungsanlage und seine Wirkung von der Art des Reagensträgers. Ändert man eine der Versuchsbedingungen, so untersuche man erst gründlich die gleichzeitig eintretenden vielfachen Folgen.

Literatur.

1. C. R. Sanger und O. F. Black, Ztschrft. f. anorg. Chem. **58**, 121 (1908); vergl. diese Ztschrft. **51**, 792 (1912).

2. K. Beck und E. Merres, Arb. Kais. Gesundh.-Amt **50**, 38 (1917); vergl. diese Ztschrft. **63**, 478 (1923).

3. J. Cribier, vergl. diese Ztschrft. **65**, 461 (1924/25). H. Griffon und M. Buisson, vergl. diese Ztschrft. **101**, 118 (1935).

4. R. Steinbrück, Dissertation, Jena 1926.

5. W. D. Collins, vergl. diese Ztschrft. **69**, 81 (1926).

6. G. Kemmerer und H. H. Schrenk, vergl. diese Ztschrft **80**, 299 (1930).

7. T. J. Ward, vergl. diese Ztschrft. **80**, 299 (1930).

8. Th. v. Fellenberg, Biochem. Ztschrft. **218**, 282 (1930); vergl. diese Ztschrft. **81**, 156 (1930).

9. F. Martin und J. Pien, vergl. diese Ztschrft. **88**, 286 (1932).

10. W. Deckert, diese Ztschrft. **88**, 7 (1932).

11. C. R. Gross, Journ. Off. Agr. Chem. **16**, 398 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2860 (1933).

12. J. D. Gnessin, Pharm. Zentralhalle **75**, 719 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 295 (1935).

13. R. Steinbrück, Pharm. Zentralhalle **76**, 5 (1935); vergl. diese Ztschrft. **103**, 295 (1935).

14. H. Schröder und W. Lühr, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **65**, 168 (1933); vergl. diese Ztschrft. **98**, 454 (1934).
15. R. Hünerbein, Chem. Ztg. **48**, 380 (1924); vergl. diese Ztschrft. **67**, 159 (1925/26).
16. F. Hefti, Dissertation, Zürich 1907; vergl. diese Ztschrft. **67**, 159 (1925/26).
17. G. Lockemann und B. Fr. v. Bülow, diese Ztschrft. **94**, 322 (1933).
18. G. Lockemann, Angew. Chem. **48**, 199 (1935).
19. G. Lockemann, diese Ztschrft. **99**, 178 (1934).
20. G. Lockemann, diese Ztschrft. **100**, 20 (1935).
21. F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., S. 171 (1923).

Nach Abschluß meiner Versuche erschienen die Aufsätze von W. Deckert, diese Ztschrft. **101**, 338 (1935), und von G. Lockemann, diese Ztschrft. **101**, 340 (1935).

Über die Bestimmung und den Nachweis des Fluor-Ions mit Lanthan.

Von

Joseph Fischer.

[Eingegangen am 18. Januar 1936.]

1. Quantitative Bestimmung.

(Gemeinsam mit Eberhard Müller.)

Zur Bestimmung des Fluor-Ions in Gegenwart von Sulfat-Ion sollte seine Fällung mit Lanthan — dessen Fluorid recht wenig, dessen Sulfat dagegen gut löslich ist — sehr geeignet sein. R. J. Meyer und W. Schulz[1]) haben dieses Verfahren als erste näher untersucht. Sie fanden, daß das gefällte Lanthanfluorid durch überschüssiges Lanthansalz wieder gelöst oder peptisiert wird. Durch den Zusatz der Salze schwacher Säuren (Acetate) wird es zwar wieder ausgeflockt, fällt dann jedoch nicht rein aus. Die beiden Autoren glaubten aber in der gemeinsamen Fluorid-Acetat-Fällung und Bestimmung des Acetatgehaltes des Niederschlages ein brauchbares Bestimmungsverfahren gefunden zu haben. Bei dem Nacharbeiten ihrer Vorschrift ist es uns nicht gelungen, zu guten Ergebnissen zu gelangen. Der Niederschlag war schwer filtrierbar, und die Werte zeigten keine sehr befriedigende Übereinstimmung und Genauigkeit.

Wir bemühten uns danach, auf den Versuchen von Meyer und Schulz aufbauend, ein brauchbares Verfahren auszuarbeiten. Die Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration während der Fällung ergab, daß diese ohne wesentlichen Einfluß auf den Verlauf der Fällung und die Struktur des Niederschlages ist. Wesentlich ist vielmehr die Wirkung der Ionen

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **38**, 203 (1925); vergl. diese Ztschrft. **69**, 465 (1926).

schwacher organischer Säuren oder die Keimwirkung anderer, gleichzeitig mitausfallender Lanthansalze. Durch verschiedene Methoden der langsamen Fällung mit Lanthanacetat oder -tartrat wurden Niederschläge erhalten, die sich gut filtrieren ließen, die aber keine genügende Reinheit besaßen. Auch die Fällung des Lanthanfluorids zusammen mit Carbonat oder Oxalat führte unter verschiedenen Bedingungen zu gut filtrierbaren Niederschlägen. In keinem Fall und durch kein Verfahren war es aber möglich, die Fremd-Ionen von dem Lanthanfluorid zu trennen, ohne daß dieses in einer schleimigen, nicht filtrierbaren Form zurückblieb und erneut Fremd-Ionen adsorbierte. Schließlich versuchten wir noch ein schwerlösliches, gemischtanioniges möglicher Weise krystallines Lanthanfluorid (etwa analog dem PbClF) zu finden, hatten jedoch auch damit keinen Erfolg.

Wenn danach unsere Untersuchung auch zu keinem brauchbaren Verfahren für die quantitative Bestimmung des Fluors mit Lanthan geführt hat, so wies sie uns doch den Weg zu einer Verbesserung des qualitativen Nachweises.

2. Qualitative Bestimmung.

(Gemeinsam mit Heinz Knothe.)

Das die quantitative Analyse so störende Adsorptionsvermögen des Lanthanfluorids kann leicht zu einer Vergrößerung der Empfindlichkeit und zu einer wesentlichen Verschärfung des qualitativen Nachweises ausgenutzt werden. Man braucht dazu nur der Fällungslösung eine geringe Menge eines geeigneten Farbstoffes zuzusetzen. Man erhält dann an Stelle des farblosen und wenig charakteristischen Lanthanfluorids einen — vor allem bei kleinen Fluormengen — stark angefärbten Niederschlag. Auch sehr geringe Mengen davon sind nach dem Zentrifugieren leicht zu erkennen und von etwa spurenweise vorhandenen Verunreinigungen (Filterfasern u. ä.) scharf zu unterscheiden. Von den von uns untersuchten Farbstoffen hat sich Eosin als der brauchbarste erwiesen. Es besitzt ein großes Färbevermögen und wird durch gleichzeitig anwesende Kationen nur in wenigen Fällen (Al, Cu) gestört.

Unsere Arbeitsweise, die natürlich nur dann an die von Meyer und Schulz (a. a. O.) gegebene zu treten braucht, wenn es sich um den Nachweis kleinerer Fluormengen handelt, ist die folgende:

Zu 1 *ccm* der essigsauren Untersuchungslösung fügt man 0,5 *ccm* Natriumacetatlösung (gesättigt) und 1 Tropfen Eosinlösung (0,2%ig), darauf 0,5 *ccm* Lanthanacetatlösung (1%ig, schwach essigsauer). Nach kurzem Aufkochen, Abkühlen und Zentrifugieren erhält man bei Anwesenheit von Fluor einen roten Niederschlag.

Der Nachweis läßt sich auch als Mikroreaktion führen, wobei die Erfassungsgrenze noch weiter herabgesetzt wird. Man mischt dazu in einem kleinen Reagensgläschen:

3 Tropfen der Untersuchungslösung,
1 Tropfen Natriumacetat-Essigsäure,
(ges. Na-Acetat-Lösung + Eisessig 1:1)
1 Tropfen Eosinlösung (0,1‰ig) und fügt
3 Tropfen Lanthanacetat-Lösung (1%ig, mit Essigsäure angesäuert) hinzu.

Nach kurzem Aufkochen bringt man die Lösung in ein Emichsches Spitzgläschen (Mikrozentrifugengläschen) und zentrifugiert. Bereits bei Gegenwart von 2 γ Fluor erhält man einen deutlichen, roten Niederschlag in der Spitze des Gläschens. Das Grenzverhältnis dieses Nachweises beträgt danach 1:50000.

Der Nachweis wird nicht gestört durch SO_4'', Cr_2O_7'', SiO_3'', Cl', NO_3', NO_2', ClO_3', ClO_4'. Es stören (durch Niederschlagsbildung) PO_4''', C_2O_4'', MoO_4'' und SO_3''. Hohe Fremdsalzkonzentrationen setzen — wie zu erwarten — die Empfindlichkeit etwas herab. So waren 10 γ Fluor in einer gesättigten Natriumchloridlösung ohne Schwierigkeiten nachweisbar, während sie aus einer gesättigten Natriumsulfatlösung nicht mehr ausgefällt wurden.

Breslau, Anorganisch-chemisches Institut der Universität und Techn. Hochschule.

Eine Spezialreaktion auf Zirkon.

Von
N. A. Tananaeff und **Anna Wassiljewna Tananajewa**[1]).

[Eingegangen am 8. November 1935.]

Sowohl der qualitative Nachweis, als auch eine selbst nur annähernde quantitative Bestimmung von Zirkon in Erzen und erzreichen Mineralien ist eine äußerst komplizierte und zeitraubende Arbeit. Es liegt daher ein Bedürfnis nach einem schnellen Nachweis, verbunden mit einer annähernd quantitativen Bestimmung des Zirkons bei Anwesenheit aller möglichen Elemente vor, wobei natürlich nur eine Reaktion in Frage kommt, die das Zirkon scharf von den übrigen Elementen unterscheidet. Es mußte daher eine Spezialreaktion gefunden werden, die den Nachweis ermöglicht, ohne erst verschiedene Operationen auszuführen, wie sie ein systematischer Analysengang erfordern würde.

Uns erschien die Schwerlöslichkeit des Zirkonphosphats in Säuren dazu als die geeigneteste. Die Schwerlöslichkeit des Zirkonphosphats in 20%iger Schwefelsäure ist längst bekannt[2]), jedoch fehlen genaue Angaben in bezug auf Löslichkeit, Vollständigkeit der Fällung des

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio. — [2]) A. Rüdisüle, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente VI, S. 1004 (1923). R. B. Moore, Die chemische Analyse seltener technischer Metalle S. 274 (1927).

Zirkonphosphats aus sauren Lösungen, sowie auch hinsichtlich der Zeitdauer (sowohl im ganzen als auch in den einzelnen Phasen) des Nachweises und der Bestimmung.

Im Hinblick darauf beschlossen wir, zuerst die Frage zu klären, bei welcher Säurekonzentration eine vollständige Fällung des Zirkonphosphats erreicht wird. Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben, daß aus einer Lösung in 100 *ccm* 25—30%iger Schwefelsäure das Zirkonphosphat in der Hitze praktisch vollständig ausfällt, wenn dabei 2 Stunden lang gerührt wird.

Bei sehr kleinen Mengen, z. B. unter 0,1% (hier wird eine Einwage der zu untersuchenden Substanz von 1 *g* bei einem Gehalt von 0,1% also von 0,001 *g* Zirkondioxyd angenommen) erfolgt die Fällung innerhalb 24 Stunden, wobei durch besondere Versuche festgestellt wurde, daß durch Erwärmen und energisches Rühren die Fällung beschleunigt wird.

Die übrigen Phosphate, auch die Phosphate von Titan, Wismut, Zinn, sowie die der selteneren Elemente und der selten vorkommenden Erdmetalle sind in Schwefelsäure obiger Konzentration löslich. Um die Löslichkeit des Zirkonphosphats festzustellen, benutzten wir eine 0,1 m-Lösung von Zirkonnitrat, deren Gehalt wir durch Verdampfen von 10 *ccm* der Lösung, nachfolgendes Glühen im Platintiegel und Wägen des gebildeten Zirkondioxydes ermittelten. Da es sich um eine orientierende und annähernde Gehaltsbestimmung handelt, legten wir keinen Wert auf die genauere Zusammensetzung der nach dem Glühen zur Wägung gebrachten Verbindung, deren Formel wir als ZrP_2O_7 annahmen. Um den Gehalt auf Zirkondioxyd zu berechnen, muß man das Molekulargewicht des Pyrophosphates durch 2,15 dividieren, kann es aber bei geringen Gehalten auch einfach halbieren, um die Berechnung zu vereinfachen.

Zur Bestimmung als Phosphat lösten wir eine Einwage von etwa 2,5 *g* Zirkonnitrat in 100 *ccm* Schwefelsäure (15:85) und benutzten zu jeder Bestimmung 10 *ccm* der Lösung (entsprechend 0,1005 *g* Zirkondioxyd), die wir in einem 150 *ccm*-Kolben mit verdünnter Schwefelsäure (15:85) auf 90 *ccm* auffüllten. Außerdem lösten wir 2,5 *g* $Na_2HPO_4 . 12\ H_2O$, also das 5fache der theoretisch benötigten Menge, unter Erwärmen in 10 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (15:85). Zu der bis zum Kochen erhitzten schwefelsauren Zirkonlösung setzten wir die Phosphatlösung zu, stellten die Mischung auf ein Wasserbad und rührten häufig um.

Dabei wurde in 2 Stunden eine vollständige Fällung erzielt. Der abgeschiedene Niederschlag wurde abfiltriert, zuerst 3—4mal mit verdünnter Schwefelsäure (15:85) und dann mit 5%iger heißer Ammonnitratlösung schwefelsäurefrei gewaschen. Der noch feuchte Nieder-

schlag wurde in einem Platintiegel verascht, dann zuerst schwach und später stark geglüht. Das Filtrat der Fällung (ohne die Waschwässer) wurde mit Ammoniak neutralisiert, doch war nach 24 Stunden keine Fällung zu bemerken. Mithin war alles Zirkon als Phosphat ausgefällt. Auch ergab die Berechnung aus dem geglühten und gewogenen Niederschlag, daß 99,6% Zirkon gefällt worden waren, was die anfangs ausgesprochene Vermutung bestätigt.

Bei Erhöhung der Säurekonzentration erhöht sich auch die Löslichkeit des Zirkonphosphats, jedoch nicht allzu bedeutend; so wurden noch bei Fällung aus mehr als 60%iger Schwefelsäure immerhin 75% des verwendeten Zirkons wiedergefunden.

10 *ccm* der wäßrigen 0,1 m-Lösung von Zirkonnitrat verdünnten wir dazu mit 40 *ccm* Wasser und gaben 50 *ccm* konz. Schwefelsäure, in welchen 2,5 *g* Natriumphosphat gelöst waren, hinzu. Gleich nach dem Durchmischen war keine Fällung zu bemerken, nach 10 Minuten trat eine kaum sichtbare Opalescenz auf, die sich beständig verstärkte, bis sich ein Niederschlag bildete, der sich innerhalb von 24 Stunden absetzte. Da eine Filtration, der starken Säure wegen, nicht möglich war, wurde die Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag mit Wasser aufgefüllt, filtriert und weiter wie oben behandelt.

Da auch bei der Fällung aus einer so starken Säure noch 75% Zirkon wiedergefunden wurden, so ist der Nachweis desselben in Gegenwart aller anderen Elemente durchaus möglich; diese Reaktion erscheint als spezifisch für Zirkon. Nur muß man bei so hoher Säurekonzentration erst 24 Stunden auf das Resultat warten.

Es wurden noch Versuche angestellt, Zirkon als Phosphat aus 20—22%iger Salzsäure und aus salpetersaurer Lösung zu fällen.

Da es sich in der analytischen Chemie meistens um salzsaure Lösungen handelt, so interessierte uns besonders das Verhalten einer solchen. Zu 10 *ccm* einer wäßrigen 0,1 m-Zirkonnitratlösung setzten wir 40 *ccm* Wasser und 50 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19), in welcher 2,5 *g* Natriumphosphat gelöst waren. Nach dem Durchmischen fiel sofort ein Niederschlag aus. Hierbei wurde wie bei der Fällung aus schwefelsaurer Lösung verfahren und die Filtration nach 2 Stunden ausgeführt. Der Niederschlag wurde mit 5%iger Ammonnitratlösung gewaschen und dann weiter verascht, geglüht und gewogen. Dabei wurden 99,9% des verwendeten Zirkons, als Dioxyd berechnet, wiedergefunden. Die Fällung aus 10 *ccm* in 22—23%iger salpetersaurer Lösung ergab, in derselben Weise ausgeführt, 93% der angewendeten Menge.

Mithin ist es möglich, mit Hilfe dieser Spezialreaktion sowohl qualitativ als auch quantitativ das Zirkon als Phosphat nicht nur in 25 bis 30%iger schwefelsaurer, sondern auch in 20—22%iger salzsaurer (wie auch in salpetersaurer) Lösung nachzuweisen und zu bestimmen.

Zur Vereinfachung der Methode benutzten wir auch eine 1:4 verdünnte Schwefelsäure, wozu es genügt, der wäßrigen Zirkonlösung nach Augenmaß $\frac{1}{4}$ Vol. konz. Schwefelsäure (D 1,84) zuzusetzen oder die trockene Substanz in 1:4 verdünnter Säure zu lösen. Zu verschiedenen Versuchen benutzten wir Lösungen von Zirkonnitrat, die mit Lösungen anderer Metalle (Titan, Blei, Wismut, Antimon, Zinn, Thorium und Caesium) versetzt wurden. Die so vorbereiteten Lösungen wurden dann mit $\frac{1}{4}$ Vol. konz. Schwefelsäure versetzt und gegebenenfalls vom Bleisulfat abgegossen. In der Lösung wurde das Zirkon in der beschriebenen Weise als Phosphat gefällt, wobei je nach dem Gehalt das Zirkonphosphat innerhalb 2 Stunden ausfiel oder als Trübung zu erkennen war.

Zum Nachweis des Zirkons in Erzen und erzhaltigen Mineralien galt es zuerst die beste Form des Aufschlusses zu ermitteln. Als solche erwies sich der Aufschluß mit Natriumhydroxyd; Aufschlüsse mit Bisulfat, welches wohl den Vorteil der gleichzeitigen Entfernung von Kieselsäure bietet, gaben ungleichmäßige Werte und müssen daher noch weiter untersucht werden. Die Zerlegung der Substanz mit Soda oder Soda-Pottasche gab die schlechtesten Werte, konnte also nicht in Frage kommen.

Als Ausführungsform ergab sich folgende Arbeitsweise: Die Einwage von 1 *g* gibt man in einen Eisen- oder Nickeltiegel von 20—25 *ccm*. Auf dieselbe gibt man 4 *g* festes Natriumhydroxyd und erwärmt vorsichtig auf freier Flamme, wobei ein Verspritzen der Masse zu vermeiden ist. Erst wenn die Schmelze keine Blasen mehr bildet (was nach 15 bis 20 Minuten eintritt), erhitzt man stärker, dann kühlt man ab, gibt auf die Schmelze 1 *g* Natriumsuperoxyd[1]) und erhitzt zuerst wieder vorsichtig bis zum ruhigen Schmelzen und dann auf der Gebläseflamme. Wenn die Schmelze leichtflüssig und gleichmäßig geworden ist, gießt man sie auf eine Eisen- oder Nickelplatte aus, die man schnell abkühlt. Die erkaltete Schmelze löst man ab, bringt sie in ein Becherglas oder eine Platinschale und übergießt sie mit 25—30 *ccm* Salzsäure, wobei man das Gefäß mit einem Uhrglase bedeckt. Man löst die Reste der Schmelze im Tiegel oder auf der Platte in Salzsäure (1:1) und bringt die gelösten Teile zur Hauptlösung.

Sind alle Lösungen vereinigt, so dampft man die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne ein, übergießt den Rückstand mit 25—30 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (15:85) und läßt die Schale oder das Becherglas noch 10 Minuten auf dem Wasserbad stehen.

Der größte Teil der Kieselsäure (sowie etwa gefälltes Bleisulfat) setzt sich als dicker Bodensatz ab, ein Teil der ersteren jedoch bleibt

[1]) Man kann auch die Schmelze ohne Natriumsuperoxyd ausführen, muß sie aber dann rechtzeitig ausgießen.

kolloidal gelöst. Man setzt daher der trüben Lösung, zwecks schnellerer Filtration, eine Lösung von 10 *mg* Gelatine in wenig heißem Wasser zu[1]), mischt durch und wartet 10 Minuten, wobei sich die Lösung schnell klärt, worauf man filtriert. Dann wäscht man mit 60—65 *ccm* Schwefelsäure (15:85) nach, erwärmt das Filtrat bis zum Kochen, gibt eine Lösung von 2,5 *g* Natriumphosphat in etwa 5 *ccm* heißer Schwefelsäure gleicher Konzentration zu und rührt von Zeit zu Zeit energisch um. Zeigt sich innerhalb von 2 Stunden eine Fällung oder eine opalisierende Trübung, so ist Zirkon vorhanden. Handelt es sich nur um Spuren, so wartet man 24 Stunden.

Will man eine quantitative Bestimmung ausführen, so bringt man den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn zuerst 3—4mal mit verdünnter Schwefelsäure (15:85) und darauf so lange mit heißer 5%iger Ammonnitratlösung, bis das Waschwasser vollständig schwefelsäurefrei ist. Dann verascht man, glüht und wägt.

Versuche, die Kieselsäure zur Vermeidung des Eindampfens durch Zugabe von Gelatine zu entfernen, verliefen erfolglos.

Der qualitative Nachweis und auch die quantitative Bestimmung werden nach ein und derselben Methode ausgeführt, doch kann man zum qualitativen Nachweis die Operationen bedeutend abkürzen, um schneller zu einem Resultat zu gelangen. So braucht man keine genaue Einwage, man löst nur die aus dem Tiegel ausgegossene Schmelze in Salzsäure, man braucht die abgeschiedene Kieselsäure nicht auszuwaschen und kann schließlich auch das Eindampfen der salzsauren Lösung auf dem Sandbad ausführen. Auf diese Weise gelingt der Nachweis in 4—6 Stunden, wobei man mehrere Parallelversuche nebeneinander ausführen kann. Die quantitative Bestimmung läßt sich in 10 Stunden durchführen, und es genügen 5 Tage, um zehn Bestimmungen mit vier Parallelversuchen auszuführen.

Zum qualitativen Nachweis kann man den Aufschluß der zu untersuchenden Substanz auch mit der 10fachen Menge Kaliumpyrosulfat im Platintiegel vornehmen. Man gießt dann die Schmelze auf eine Porzellan- oder Stahlplatte aus, bringt sie in ein Glas und digeriert sie mit 100 *ccm* Schwefelsäure (15:85) unter Umrühren auf dem Wasserbade. Dann filtriert man ohne den Rückstand auszuwaschen und fällt im Filtrat das Zirkon in der oben angegebenen Weise. Auf letztere Art gelingt der Nachweis in 2½—4½ Stunden.

Um die Genauigkeit der Methode nachzuprüfen, setzten wir Erzen, in denen vorher das Zirkon bestimmt worden war, Zirkon in Mengen von einigen Zehntelprozenten bis zu 5% zu und erhielten dabei Resultate mit einer Genauigkeit von 5%, d. h. 1,05 anstatt 1,0% und von 10%, d. h. 4,55% statt 5%.

[1]) Diese Ztschrft. **103**, 350 (1935).

Wir haben das Verfahren an mehr als 50 Proben aus dem Nagolny-Gebirge ausprobiert.

Zusammenfassung.

1. Der Nachweis und eine annähernde Bestimmung des Zirkons läßt sich in Gegenwart anderer Elemente durch Fällung als Phosphat aus 25—30%iger Schwefelsäure oder 20—22%iger Salzsäure ausführen. (Nur Kieselsäure und Blei müssen entfernt werden.)

2. In Substanzen, die in Wasser oder Säuren löslich sind, lassen sich verhältnismäßig große Mengen Zirkon in wenigen Minuten, kleinere in 2 Stunden, Spuren in 24 Stunden nachweisen.

3. In Substanzen, die weder in Wasser, noch in Säuren löslich sind, läßt sich der Nachweis durch Aufschluß mit Kaliumpyrosulfat in 2,5 bis 4,5 Stunden, durch Aufschluß mit NaOH in 4—6 Stunden erbringen.

4. Die annähernde quantitative Bestimmung ist in 10 Stunden durchführbar. Führt man sie gleichzeitig an vier Proben aus, so lassen sich innerhalb von 5 Tagen zehn Bestimmungen ausführen.

5. Die Genauigkeit der Methode schwankt bei reinen Salzen zwischen 99,6 und 99,9%.

6. Bei Substanzen, die 0,1—5% Zirkon als Dioxyd enthalten, gibt die Methode Werte von 5—10% Genauigkeit.

Die Methode kann man demnach zur Bestimmung kleiner Mengen Zirkon in Substanzen, die sowohl in Wasser und Säuren löslich, wie auch unlöslich sind, für völlig geeignet ansehen.

Nachweis und Bestimmung von Gold mit Hilfe von mit reduzierenden Substanzen getränktem Filtrierpapier.

Von

Rodica N. Costeanu.

[Eingegangen am 10. Dezember 1935.]

Gewisse Substanzen haben die Eigenschaft, Goldchloridlösungen unter Bildung von kolloidem Gold[1]) zu reduzieren. Auf dieser Eigenschaft beruht die neue Art zum Nachweis und zur Bestimmung von Gold mit einem Reagenspapier. Dieses ist aus Filtrierpapier hergestellt, das mit Lösungen von reduzierenden Substanzen getränkt und nachher getrocknet worden ist. Wird mit Hilfe einer Tropfenpipette auf solches Reagenspapier ein Tropfen einer Goldchloridlösung gebracht, so bildet sich ein farbiger Fleck, verursacht durch die Bildung des kolloiden Goldes in den Poren des Reagenspapiers unter dem Einfluß der reduzierenden Substanz. Je

[1]) Diese Ztschrft. **102**, 336 (1935).

konzentrierter die Goldchloridlösung ist, umso größer ist die Menge des in den Poren des Reagenspapiers gebildeten kolloiden Goldes und umso intensiver ist der Farbfleck auf dem Reagenspapier. Einer bestimmten Farbintensität entspricht somit eine bestimmte Konzentration der Goldchloridlösung. Demzufolge gibt eine Reihe von Goldchloridlösungen bekannten Gehaltes an Gold (Vergleichslösungen) eine entsprechende Reihe von farbigen Flecken verschiedener Intensität. Andererseits erhält man mit einer Goldchloridlösung unbekannten Gehaltes (hergestellt durch Lösen in Königswasser einer kleinen Menge eines auf Gold zu untersuchenden Gegenstandes) einen farbigen Fleck, dessen Intensität von der Konzentration der Lösung abhängig ist.

Die Bereitung des Reagenspapiers.

Zur Bereitung des Reagenspapiers wurden folgende Substanzen verwendet:

1. Stannochlorid.
2. Benzidin in Alkohol.
3. Pyrogallol.
4. Hydrochinon.
5. Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung.
6. Formaldehyd in alkalischer Lösung.
7. Hydrazinhydrat.
8. Hydroxylaminhydrochlorid.
9. Mercuronitrat.

Ein Streifen Filtrierpapier wird in eine Glas- oder Porzellanschale gelegt und darüber die Lösung einer der oben genannten Substanzen gegossen. Die Lösung soll das Filtrierpapier ganz bedecken und gleichmäßig durchfeuchten. Nach 5—10 Minuten wird die Lösung bis auf den letzten Tropfen fortgegossen. Nur so ist ein gleichmäßig getränktes Reagenspapier zu erhalten. Nachher wird die Schale mit dem getränkten Papier 1½ bis 2 Stunden im Trockenschrank bei einer Temperatur von höchstens 40^0 getrocknet. Rasches Trocknen bei höherer Temperatur vermindert die Empfindlichkeit des Reagenspapiers derart, daß sich die Intensitätsunterschiede der farbigen Flecke nicht gut beobachten lassen.

Die Bereitung der Vergleichslösungen.

Man wägt genau 0,1 *g* reines Gold ab, das in Königswasser gelöst und nachher mit destilliertem Wasser auf 100 *ccm* verdünnt wird. 1 *ccm* dieser Lösung enthält 1 *mg* Gold. Ein Teil dieser Lösung wird als Vergleichslösung I verwendet. Sie ist für das Verfahren die stärkste Lösung, weil sie genau 1 *mg* Gold enthält. Die anderen Vergleichslösungen sind verdünnter, und zwar sollen gleiche Volumina dieser Lösungen (z. B. 12 *ccm*) fortschreitend weniger Gold und mehr destilliertes Wasser enthalten. Nimmt man so für gleiche Volumina der Lösungen immer weniger

ccm Goldchloridlösung und entsprechend größere Mengen Wasser, so erhält man eine Reihe von Lösungen mit fallendem Goldgehalt.

Man erhält folgende Vergleichslösungen:

I. 100 *ccm* Goldchloridlösung enthalten 100 *mg* Gold; 1 *ccm* Goldchloridlösung enthält 1 *mg* Gold.

II. 9 *ccm* Goldchloridlösung enthalten 9 *mg* Gold; verdünnt man mit 3 *ccm* Wasser, so erhält man eine Lösung von 12 *ccm*, die in 1 *ccm* 0,75 *mg* enthält: **18 Karat.**

III. 7 *ccm* Goldchloridlösung enthalten 7 *mg* Gold; verdünnt man mit 5 *ccm* Wasser, so erhält man eine Lösung von 12 *ccm*, die in 1 *ccm* 0,583 *mg* Gold enthält: **14 Karat.**

IV. 6 *ccm* Goldchloridlösung enthalten 6 *mg* Gold; verdünnt man mit 6 *ccm* Wasser, so erhält man eine Lösung von 12 *ccm*, die in 1 *ccm* 0,500 *mg* Gold enthält: **12 Karat.**

V. 3 *ccm* Goldchloridlösung enthalten 3 *mg* Gold; verdünnt man mit 9 *ccm* Wasser, so erhält man eine Lösung von 12 *ccm*, die in 1 *ccm* 0,250 *mg* Gold enthält: **6 Karat.**

VI. 1 *ccm* Goldchloridlösung enthält 1 *mg* Gold; verdünnt man mit 7 *ccm* Wasser, so erhält man eine Lösung von 8 *ccm*, die in 1 *ccm* 0,125 *mg* Gold enthält: **3 Karat.**

Man kann auch Lösungen mit einem Goldgehalt bereiten, der zwischen dem der oben genannten Lösungen liegt.

Colorimetrische Skala.

Von jeder der bereiteten Vergleichslösungen wird (in der angeführten Reihenfolge) ein Tropfen auf das vorbereitete Reagenspapier gebracht. Man erhält so auf dem Reagenspapier eine Reihe von farbigen Flecken, deren Intensität mit abnehmendem Goldgehalt fällt, derart, daß der am wenigsten intensive Farbfleck der verdünntesten Goldchloridlösung entspricht.

Bei der Herstellung der colorimetrischen Skala müssen die aufgebrachten Tropfen die gleiche Größe haben, weil anderenfalls das Verhältnis zwischen der Farbintensität und der Konzentration der Goldchloridlösung gestört ist. Die Farbe der Flecken (rot, gelb, blau, violett usw.) hängt von der reduzierenden Substanz ab.

Die auf S. 354/55 stehenden Abbildungen sind Photographien der Farbskalen mit verschiedenen Reduktionsmitteln. Sie geben aber nur ein ungefähres Bild, da sich die Farbflecken nicht einwandfrei photographieren lassen. Da die Farbflecken sich beim Liegen verändern, so müssen die Vergleichsskalen jeweils frisch hergestellt werden.

Die Analyse eines Gegenstandes aus Gold.

Die Analyse wird folgenderweise ausgeführt: Mit einer kleinen Feile wird von dem zu untersuchenden Gegenstande 0,1 *g* abgefeilt und dann einige Minuten mit Salpetersäure gekocht, um Kupfer und Silber zu

entfernen. Das zurückgebliebene Gold wird in Königswasser gelöst; die Lösung wird mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnt. Die erhaltene Goldchloridlösung (Probelösung) ist um so konzentrierter, je größer der Goldgehalt des untersuchten Gegenstandes ist.

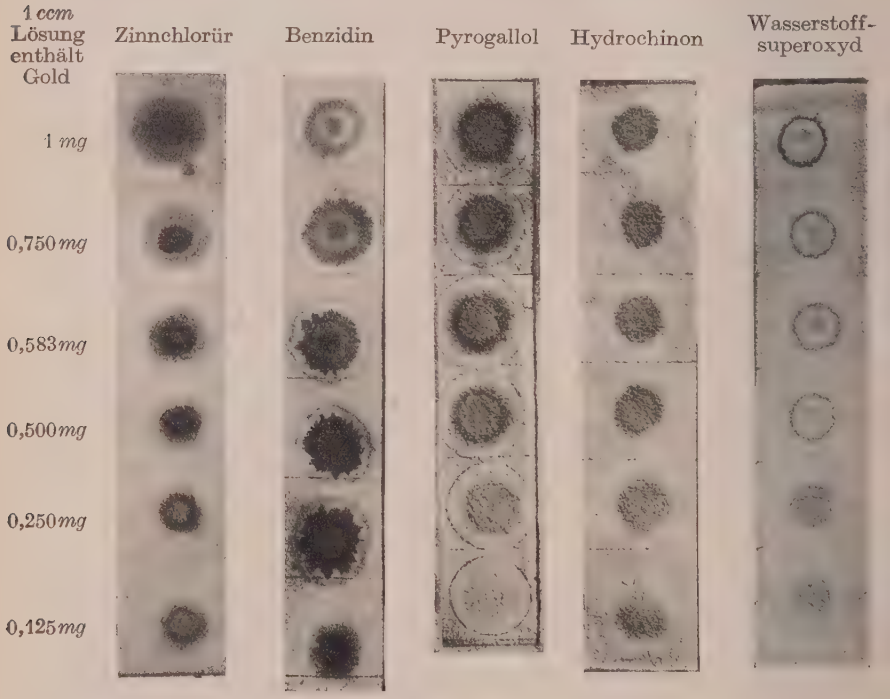


Abb. 21.

Auf einen Streifen Reagenspapier, das auf die gleiche Weise wie das mit der colorimetrischen Skala bereitet wurde, wird ein Tropfen (von gleicher Größe wie bei der Herstellung der colorimetrischen Skala) der Probelösung gebracht. Die Intensität des gebildeten Farbflecks hängt von dem Goldgehalt des untersuchten Gegenstandes ab. Er wird durch Vergleich dieses Farbflecks mit der colorimetrischen Skala bestimmt.

Als Belege seien folgende Analysen angeführt:

1. Eine Probelösung, die von einer Goldspange in der angeführten Weise erhalten wurde, ergab einen Farbfleck, dessen Intensität mit der colorimetrischen Skala verglichen dem Farbfleck der Vergleichslösung II entsprach. Die Vergleichslösung II enthält 0,75 *mg* Gold im *ccm*, somit 750 *mg* Gold in 1000 *ccm* Lösung. Die Spange hat demnach 18 Karat.

2. Eine Goldkette ergab einen Farbfleck von einer Intensität, die auf der colorimetrischen Skala dem Farbfleck der Vergleichslösung IV entsprach. Vergleichslösung IV enthält im *ccm* 0.5 *mg* Gold; in 1000 *ccm* Lösung 500 *mg* Gold. Die Kette ist somit 12 karätig.

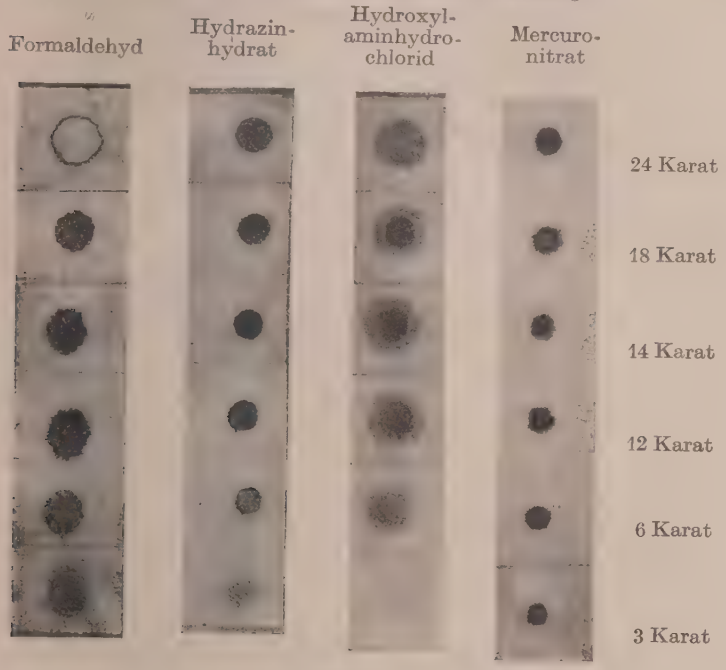


Abb. 21.

Bemerkungen: 1. Die in den Lichtbildern enthaltenen colorimetrischen Skalen zeigen nicht genau das mit freiem Auge klar sichtbare Verhältnis und die einzelnen Unterschiede, weil die Farbwerte der Flecken von der photographischen Platte nicht richtig wiedergegeben werden.

2. Im filtrierten ultravioletten Licht sind die Farbflecke deutlicher und die Unterschiede klarer zu beobachten.

3. Die mit einigen Substanzen erhaltenen Flecke, wie z. B. mit Benzidin, zeigen im frischen Zustand charakteristische Farben und lassen sehr klar und genau das Verhältnis der Flecke untereinander erkennen, so daß man den Goldgehalt richtig bestimmen kann. Mit der Zeit verblassen aber die Farben.

Cernauti, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität.

Vereinfachte Trennungs- und Nachweismethode für die Kationen der zweiten Gruppe.

Von

Eugen Chirnoagà.

[Eingegangen am 23. Dezember 1935.]

Man kennt mehrere Trennungs- und Nachweismethoden für die Kationen der zweiten Gruppe, von welchen einige als klassisch anerkannt und ohne Unterschied in allen Unterrichtslaboratorien der Welt benutzt werden. Nahezu alle Methoden fällen die Kationen dieser Gruppe mit Schwefelwasserstoff.

Es wurden auch Methoden vorgeschlagen, bei welchen die Benutzung des Schwefelwasserstoffes wegfällt. Da aber diese Methoden in den üblichen Lehrbüchern nicht Platz finden, scheint es, daß sie, trotz des Vorteiles, den sie durch Vermeiden der Benutzung von H_2S bieten, die älteren Methoden nicht ersetzen konnten.

Man muß bemerken, daß alle vorgeschlagenen Methoden ziemlich schwerfällig sind und eine große Anzahl von Operationen erfordern: sie sind, neben anderen Nachteilen, zeitraubend.

Nachstehend wird eine vereinfachte Methode vorgeschlagen, welche, sorgfältig angewendet, befriedigende Ergebnisse liefert, die aber viel weniger Zeit als jede andere der bekannten Methoden erfordert.

Arbeitsweise. Man benutzt das Filtrat der ersten Gruppe oder die angesäuerte Lösung des Gemisches, das untersucht werden soll.

Ist das Blei im Laufe einer vollständigen Analyse auf Gruppen in der ersten Gruppe nachgewiesen, so wird es in der zweiten nicht mehr gesucht. Wird aber nur die zweite Gruppe analysiert, so werden 2 – 3 *ccm* dieser Lösung mit 2 n-Schwefelsäurelösung versetzt. Das Entstehen eines weißen, in der sauren Lösung unlöslichen, Niederschlages zeigt die Anwesenheit von Blei an.

Das Kation $Pb^{\cdot\cdot}$ ist auf diese Weise nachgewiesen und in den folgenden Operationen beschäftigt man sich nicht mehr damit.

In den Rest der Lösung leitet man H_2S ein; wenn die Lösung sehr sauer ist, so wird mit Wasser verdünnt und nachher mit dem Durchleiten von H_2S fortgefahren, bis die Sulfide vollständig gefällt sind.

Man filtriert. Das Filtrat wird für die folgenden Gruppen aufbewahrt.

Vom Sulfidniederschlag nimmt man ungefähr ein halbes Löffelchen, bringt es in eine Porzellanschale und verfährt wie folgt:

I. Arsen. Man gießt in die Porzellanschale ein Gemisch bestehend aus 20 *ccm* 2 n-Ammonoxalatlösung + 2 *ccm* 2 n-Ammoniakflüssigkeit. Man

erhitzt unter ständigem Umrühren mit einem Glasstab bis zum Sieden (ohne zu kochen), läßt den unlöslichen Rückstand sich absetzen und gießt die darüberstehende Flüssigkeit durch ein Filter in ein Reagensglas ab.

Sollte sich der Rückstand nicht rasch genug absetzen, so wird filtriert. Das Arsensulfid geht vollständig (daneben nur Spuren von Antimonsulfid) in Lösung.

Die Flüssigkeit wird mit 2 n-Salzsäure angesäuert und, wenn nötig, mit einigen *ccm* H_2S-Wasser versetzt.

In der Kälte entsteht nur ein Niederschlag von As_2S_3.

So ist das Arsen nachgewiesen.

II. Man wäscht den ersten Niederschlag 2mal mit je $\frac{1}{2}$ Reagensglas ausgekochten Wassers, um das Arsen so vollständig als möglich zu entfernen.

Der Niederschlag wird in die Porzellanschale zurückgebracht und mit einem Gemisch von 20 *ccm* 2 n-Salzsäure und 1—2 *ccm* 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung übergossen. Es wird erwärmt und 2 bis 3 Minuten unter ständigem Umrühren mit einem Glasstab gekocht.

Man kühlt ab, indem man die Schale vorsichtig in ein Becherglas oder in eine größere Porzellanschale bringt, die kaltes Wasser enthält.

Die Flüssigkeit wird durch ein Filter in ein reines Reagensglas abgegossen.

Bei dieser Operation gehen Cd und Sn vollständig in Lösung, sowie auch der größte Teil von Sb und Bi. Wir bezeichnen diese Lösung als Lösung Nr. 2.

a) Cadmium. Man nimmt 2—3 *ccm* von dieser Lösung, fügt tropfenweise konz. Ammoniak hinzu, bis ein Niederschlag entsteht, und noch 3—4 überschüssige Tropfen. Man erwärmt ein wenig und filtriert.

Das Filtrat wird mit 2 n-Salzsäure angesäuert und mit H_2S behandelt. Es entsteht gelbes Cadmiumsulfid.

(Sollte beim Lösen des nach Entfernung von As_2S_3 zurückgebliebenen Niederschlages mehr H_2O_2, als oben angegeben, verwendet worden sein, so kann auch etwas Cu in Lösung gehen und das Filtrat, in welchem wir Cd suchen, wird blau gefärbt sein. In diesem Fall fügt man zum Filtrat bevor man H_2S einleitet Kaliumcyanid bis zur Entfärbung hinzu.)

b) Wismut. In einem Reagensglas stellt man einige *ccm* Natriumstannitlösung her und versetzt mit 3—4 Tropfen der Lösung Nr. 2. Entsteht ein schwarzer Niederschlag, so ist die Anwesenheit von Wismut bestätigt.

c) Antimon. Man gibt in ein Reagensglas 2—3 *ccm* der Lösung Nr. 2, fügt 5—6 *ccm* konz. Salzsäure und ein Stückchen arsenfreies Zink

hinzu. Das Reagensglas wird sofort mit einem Korkstopfen, durch welchen ein Glasröhrchen mit ausgezogenem Ende hindurchgeht, verschlossen; das entweichende Gas wird (am Bunsenbrenner) entzündet. Bei Anwesenheit von Antimon ist die Flamme grünlich gefärbt. Richtet man diese Flamme auf den kalten und trockenen Boden einer Porzellanschale, so erhält man einen schwarzen, matten Antimonspiegel.

d) Zinn. Die Flüssigkeit unter c) wird bis zur vollständigen Auflösung des Zinks weiter erhitzt. Dadurch wird $Sn^{''''}$ zu $Sn^{''}$ reduziert. Von dieser Flüssigkeit gibt man 2—3 *ccm* in ein reines Reagensglas und fügt einige Tropfen $HgCl_2$-Lösung hinzu. Das Entstehen eines weißen Niederschlages, der grau werden kann, zeigt die Anwesenheit von Zinn an.

III. Der Rückstand von Operation II enthält hauptsächlich die Sulfide von Hg, Cu und Pb.

Man übergießt diesen Niederschlag mit 5—10 *ccm* konz. Salzsäure und einigen *ccm* Wasserstoffperoxyd und kocht unter dem Abzug. An Stelle von H_2O_2 kann man stufenweise etwas festes Kaliumchlorat hinzufügen. Man kocht bis zum vollständigen Auflösen. Es wird abgekühlt und filtriert. Wir bezeichnen diese Lösung als Lösung Nr. 3.

a) Kupfer. Die grüne Farbe der Lösung zeigt, daß Cu vorhanden ist. Man nimmt 2—3 *ccm* dieser Lösung und fügt tropfenweise konz. Ammoniak hinzu. Die grüne Farbe geht in ein tiefes Blau über.

Oder: 2—3 *ccm* der Lösung werden mit K_4FeCy_6 versetzt. Entsteht ein rot-brauner Niederschlag, so ist Kupfer nachgewiesen.

b) Quecksilber. ($Hg^{''}$). Man gießt in ein Reagensglas 2—3 *ccm* Zinnchlorürlösung und versetzt diese mit 2—3 Tropfen der Lösung Nr. 3. Das Entstehen eines weißen Niederschlages, welcher rasch grau wird, bestätigt die Anwesenheit des Quecksilbers.

Es ist selbstverständlich daß ein negatives Resultat das Fehlen des gesuchten Kations bedeutet.

Schlußfolgerung.

Es wird eine vereinfachte Trennungs- und Nachweismethode für die Kationen der zweiten Gruppe vorgeschlagen. Diese Methode gestattet, durch Verminderung der Operationen, die Ausführung der Analyse in einem Minimum von Zeit mit einem Minimum von Substanz.

Bukarest, Laboratorium für analytische Chemie der Polytechnischen Hochschule.

Waschrohr für Gas-Analysen.

Von

Oskar Hackl.

Chemisches Laboratorium der Geologischen Bundesanstalt Wien.

[Eingegangen am 6. Januar 1936.]

H. Cauer[1]) hat ein Waschrohr beschrieben, das mit sehr wenig Waschflüssigkeit große Luftmengen intensiv wäscht. Das Prinzip dieser Vorrichtung, ein vertikales Rohr, unten mit Glassintermasse, oben mit kugelförmiger Erweiterung (S. 169, Abb. 14, 1) habe ich nachweisbar im Jahre 1927 entwickelt, und zwar zur Untersuchung von Erdgasen auf Spuren verschiedener Nebenbestandteile. Dabei stand ich vor der schwierigen Aufgabe, ganz außergewöhnlich große Probemengen zu verarbeiten, um schließlich einen Mikronachweis zu führen. Die Waschflaschen versagten in diesem Fall wegen der zu großen Gasblasen und ungenügender Absorption, und überdies war die Waschflüssigkeit auf ein Minimum zu beschränken. Kleine Porzellanfilterplatten, die ich dann zur möglichst feinen Gasverteilung in kleine Bläschen im Vertikalrohr versuchte, bewährten sich auch nicht. Deshalb verwendete ich später mit bestem Erfolg — Sinterglasfilterplatten, unterteilt in einem kurzen Rohrstück an das Vertikalrohr unten angeschlossen, mit schräg T-förmigem Einleitungsrohr. Zu meinem Erstaunen war dabei die feine Verteilung nicht nur des Gases sondern auch der Waschflüssigkeit unter Schaumbildung so groß, daß ich zum Verhüten des Überspritzens, bezw. Überschäumens, und besonders auch zum Zerstören großer „Seifenblasen", welche manche Absorptionsflüssigkeit bildete, das Rohr nicht nur verlängerte, sondern oben auch eine kugelförmige Erweiterung anbrachte.

Die ausgezeichnete Wirkung kann ich bestätigen und die Vorrichtung bestens empfehlen.

Als Zeugen für die Richtigkeit meiner Angaben kann ich Herrn Ing. K. Fabich (Wien XIII.) anführen, der zu jener Zeit in unserem Laboratorium arbeitete, sowie meinen Laboranten. Durch die Firma Rohrbeck (Wien) bezog ich damals solche Sinterglasfilterplatten und ließ sie bei den Jenaer Werken einschmelzen.

Die Rohre sind in verschiedenen Entwicklungsstadien noch vorhanden. Für manche Zwecke wurden sie zur Förderung der Absorption auch noch mit einem weiten Kühlmantel für Eis oder Kältemischung versehen.

Personal- und Zeitmangel hat die Veröffentlichung dieser Arbeit, wie vieler anderer, bisher verhindert.

[1]) Diese Ztschrft. **103**, 166 (1935).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. M. Hartmann.

Erdalkalien. Der qualitative Nachweis von Calcium in Gegenwart von Strontium und Barium läßt sich nach E. R. Caley[1]) mit ziemlicher Genauigkeit erbringen, wenn man die alkalischen Erden in ihre Hydroxyde überführt, von denen das Calciumhydroxyd die geringste Löslichkeit besitzt. Kohlendioxyd und Ammonsalze dürfen aber nicht vorhanden sein. Die Reaktion beruht auf der Umsetzung der Chloride mit Quecksilberoxyd und Kaliumjodid in kochender konzentrierter Lösung, wobei nach erfolgter Auflösung des Quecksilberoxyds bei Anwesenheit von Calcium ein weißer, wolkiger Niederschlag von Calciumhydroxyd erscheint, während die viel leichter löslichen Hydroxyde von Strontium und Barium in Lösung bleiben:

$$CaCl_2 + HgO + 4\,KJ + H_2O = Ca(OH)_2 + 2\,KCl + K_2HgJ_4.$$

Die beiden für den Versuch benötigten Reagenzien, Quecksilberoxyd und Kaliumjodid, dürfen keine Verunreinigungen enthalten, die unlösliche Hydroxyde bilden, vor allem kein Calcium. Bei Anstellung eines Blindversuchs muß eine klare Lösung entstehen. Gelbes Quecksilberoxyd eignet sich zur Prüfung infolge seiner größeren Reinheit und geringerer Korngröße besser als die rote Modifikation. Das günstigste Mengenverhältnis des zur Anwendung gelangenden Kaliumjodids zu dem benötigten Quecksilberoxyds ist 10:1. Bei jeder Prüfung müssen die beiden Substanzen einzeln zugegeben werden, denn ein auf Vorrat bereitetes Gemisch reagiert in sich und absorbiert in kurzer Zeit aus der Luft Kohlendioxyd, das den Versuch stört.

Zur qualitativen Prüfung auf Calcium verfährt man nun folgendermaßen: Aus der zu untersuchenden Lösung fällt man alle Schwermetalle als Sulfide aus, konzentriert das Endfiltrat auf 10—15 *ccm* und filtriert etwa ausgeschiedenen freien Schwefel ab. Zu dem Filtrat gibt man etwa 25 *ccm* 6 n-Ammoncarbonatlösung und die gleiche Menge 95%igen Äthylalkohols, läßt 30 Minuten unter häufigem Schütteln stehen, filtriert den entstandenen Niederschlag auf ein aschenfreies Filter ab, wäscht ihn einige Male mit 50%igem Äthylalkohol aus und saugt ihn trocken. Dann verascht man in einem Platintiegel, glüht 15—20 Minuten bei 900° C und läßt bedeckt erkalten. Falls der Glührückstand klumpig ist, zerreibt man ihn schnell in einem Mörser und bringt das Pulver in ein 25 *ccm* fassendes Reagensglas, das dann mit frisch ausgekochtem kalten Wasser gefüllt, verstopft und während 30 Minuten oft durchgeschüttelt wird. Darauf filtriert man in ein anderes Glas ab, versetzt diese Lösung mit Salzsäure bis eben sauer und kocht sie auf ein Volumen von nicht mehr als 5 *ccm* ein. Diese Lösung gibt man in ein Reagensglas, gibt irgend etwas zur Verhinderung des Stoßens beim Einkochen zu (Platinspirale) und

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 445 (1934).

versetzt dann die dauernd kochende Lösung mit 1 *g* Kaliumjodid und, wenn dies gelöst ist, mit 0,1 *g* gelbem Quecksilberoxyd. In dem Maße, in dem dieses in Lösung geht, erscheint bei Anwesenheit von Calcium ein wolkig weißer Niederschlag.

Auf diese Weise ergab sich ein positiver Befund mit 0,2 *mg* Ca allein, 0,3—0,5 *g* KJ und 0,03—0,05 *g* HgO in 2 *ccm* Endlösung (L); mit 0,5 *mg* Ca schon mit 0,2 *g* KJ (und jedesmal dem zehnten Teil HgO) in 2 *ccm* und mit 0,7 *g* KJ in 5 *ccm* L; bei 1,0 *mg* Ca mit 0,1—0,5 *g* KJ in 2 *ccm* L, mit 0,5—1 *g* KJ in 5 *ccm* L und mit 1,5—2,0 *g* KJ in 10 *ccm* L; 2 *mg* Ca wurden angezeigt mit 0,1—0,5 *g* KJ in 2 *ccm* L, mit 0,3—1 *g* KJ in 5 *ccm* L und mit 1—2 *g* KJ in 10 *ccm* L.

500 *mg* Magnesium allein gab keinen Niederschlag, wohl aber wenn 1 *mg* Ca zugesetzt war; dasselbe war der Fall bei Anwesenheit von 1 *mg* Ca neben insgesamt 500 *mg* Magnesium, Strontium oder Barium in verschiedenen Mischungsverhältnissen. 0,5 *mg* Ca wurden schon angezeigt neben 100—300 *mg* Ba, 100 *mg* Sr, 50 *mg* Sr und 50—100 *mg* Ba und neben 100 *mg* Sr und 50 *mg* Ba, alles in 5 *ccm* L mit 1 *g* KJ und 0,1 *g* HgO. In größerer Menge als angegeben verhindern Barium und Strontium den Nachweis von 0,5 *mg* Ca, und zwar Strontium mehr als Barium.

Die angegebene Prüfung auf Calcium, die auch bei Anwesenheit von Nitrat-Ion gelingt, eignet sich besonders zur Reinheitsprüfung von reinen Strontium- und Bariumsalzen. Zur Betriebskontrolle führt man die qualitative Prüfung auf Ca mit abnehmender Substanzmenge so lange aus, bis kein positiver Befund mehr auftritt, und erhält damit im Vergleich mit Parallelversuchen mit bekannten Ca-Mengen auf schnelle Weise einen Anhaltspunkt über den ungefähren Prozentsatz an vorhandenem Calciumsalz.

Eine indirekte Methode zur colorimetrischen Bestimmung von Calcium beruht nach E. M. Emmert[1]) auf dem verschiedenen Verhalten von Calcium, Magnesium und Eisen neben Phosphorsäure in natronalkalischer Lösung.

Versetzt man eine Lösung, die neben Phosphorsäure, Eisen und Magnesium noch Calcium, aber keine Ammonsalze enthält, mit Natronlauge im Überschuß, so fällt nur eine dem vorhandenen Calcium entsprechende Menge Phosphorsäure als Tricalciumphosphat aus, während Eisen und Magnesium als Hydroxyde gefällt werden. Die in dem Calciumniederschlag enthaltene Phosphorsäure kann nun nach einer empfindlichen Methode colorimetrisch bestimmt und daraus das vorhandene Calcium berechnet werden.

Die Löslichkeit von Calciumhydroxyd in reinem Wasser ist neuerdings von H. Bassett[2]) nachgeprüft worden mit dem Ergebnis, daß die Ursache der Abweichungen in den bis jetzt existierenden Angaben über die Löslichkeit von Calciumhydroxyd in Wasser in der Beschaffenheit des Ausgangsobjektes, des Calciumoxyds und des daraus hergestellten Calciumhydroxyds zu suchen ist.

[1]) Plant Physiol. S. 469 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3318 (1933). — [2]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1934, S. 1270.

Mit feinkörnigem Calciumhydroxyd, das dem Lösungsmittel eine viel größere Angriffsfläche bietet, erhält man beim Schütteln mit Wasser schon innerhalb kurzer Zeit eine fast gesättigte Lösung, während das grobkörnige im Wasser nur langsam quillt und demgemäß auch viel mehr Zeit benötigt, um eine einigermaßen gesättigte Lösung zu geben. So enthielten z. B. 100 *g* Kalkwasser, bei 15° C aus grobkörnigem Calciumhydroxyd bereitet, als gesättigte Lösung 0,122 *g* CaO und mit feinkörnigem Material 0,133 *g*; bei der Zubereitungstemperatur von 25° C sind die Werte 0,113, bezw. 0,129 *g* gewesen. Ganz genau reproduzierbar sind diese Werte aber auch nicht, weil sie eben zu sehr von der Korngröße des Calciumhydroxyds abhängen. Als Ausgangsmaterial für seine Versuche nahm der Verfasser Chlorcalciumlauge eines Kippapparates, der mit Marmor beschickt war. Diese Lauge wurde durch mehrtägiges Digerieren mit überschüssigem, aus derselben Lauge dargestelltem Kalk abgesättigt und filtriert, um Eisenoxyd, Magnesiumoxyd usw. zu beseitigen. Aus dieser neutralen Lösung wurde das Calcium durch langsamen Zusatz von Ammoncarbonat gefällt, der Niederschlag nach 24 Stunden abfiltriert, sorgfältig ausgewaschen und getrocknet. Er enthielt nur 0,008% Chlor und war deutlich krystallinisch. Zum Gebrauch wurde das Calciumcarbonat geglüht und das entstandene Calciumoxyd mit Wasser gelöscht. Wurde dieses Präparat mit Alkohol (oder Aceton) und Äther gewaschen, so ergab die Analyse immer einen Kalkgehalt, der dem Monohydrat $Ca(OH)_2$ entsprach; mehr Wasser konnte nicht nachgewiesen werden. Auch die Meinung, daß Calciumhydroxyd in zwei verschiedenen Krystallformen vorkommt, konnte von dem Verfasser widerlegt werden. In demselben Präparat können sowohl hexagonale Tafeln wie auch kleine hexagonale Rhomboeder vorkommen, deren Zusammensein Anlaß zu der irrigen Annahme bilden kann.

Der Verfasser hat auch Versuche zur Bestimmung von Calcium über das Oxalat hinweg unternommen und dabei wieder bestätigt, daß die Überführung in Oxyd durch Glühen zu hohe Werte gibt. Diese hohen Werte entstehen aber nicht durch einen CO_2-Rückhalt im geglühten Calciumoxyd, sondern durch Wasserabsorption, die schon stattfindet, wenn der bedeckte Tiegel auch nur 1 Minute auf der Wagschale bis zur beendeten Wägung bleibt. Eine gewisse Wasseraufnahme des Calciumoxyds findet auch schon in einem mit Phosphorpentoxyd gefüllten Exsiccator während des Erkaltenlassens des bedeckten Platintiegels statt. Diese Erscheinung dürfte durch das Auftreten eines Wasserhäutchens bedingt sein, das sich beim Öffnen des Exsiccators immer von neuem bildet. Den Mehrbefund an Calcium bei der Wägung als Calciumoxyd kann man nun ausgleichen, wenn das Calciumoxalat nicht mit ammonoxalathaltigem, sondern mit reinem Wasser ausgewaschen wird, in dem sich beim Auswaschen in 100 *ccm* bei 25° C rund 0,8 *mg* CaC_2O_4 lösen. In ammoniakhaltigem Wasser ist die Löslichkeit bedeutend größer, dagegen in ammonoxalathaltigem praktisch gleich Null. Diese geringe Löslichkeit des Calciumoxalats in reinem Wasser kompensiert einigermaßen die Wasseraufnahme des Calciumoxyds beim Wägen, die vom Verfasser wie folgt festgestellt

wurde. 1,0068 *g*, bezw. 0,2042 *g* reines Calciumcarbonat (mit 56,04% CaO), entsprechend 0,5641, bezw. 0,1144 *g* CaO, wogen nach 35minütigem Glühen über einem guten Bunsenbrenner 0,5648, bezw. 0,1156 *g*[1]), nach weiterem 10minütigen Glühen auf dem Gebläse 0,5639, bezw. 0,1149 *g*[1]) und nach 1minütigem Stehen auf der Wagschale 0,5644, bezw. 0,1152 *g*.

Bei der Auswertung des Calciumoxalats durch Titration mit Permanganat wird gewöhnlich etwas zu wenig Calcium gefunden, weil das Calciumoxalat, wie oben angegeben, in dem als Waschflüssigkeit dienenden reinen Wasser etwas löslich ist. Nimmt man statt reinem Wasser mit CaC_2O_4 gesättigtes, so vermeidet man diese Fehlerquelle und findet die richtigen Werte. Nach den Versuchen des Verfassers geht nämlich beim Auswaschen des Calciumoxalats mit reinem Wasser Calciumoxalat als solches in Lösung und nicht nur Oxalat-Ion.

Der Verfasser schlägt weiter vor, reines gefälltes Calciumcarbonat als Titersubstanz zur Einstellung starker Mineralsäuren zu verwenden. Man glüht eine Menge Calciumcarbonat, entsprechend 25 bis 50 *ccm* der zu prüfenden Säure, in einem Platintiegel über einem guten Bunsenbrenner und kippt das entstandene Calciumoxyd in ein trockenes Becherglas, in welches man zuerst einige Zeit Wasserdampf einleitet und dann 20—50 *ccm* Wasser gibt. Den Tiegel spült man erst mit etwas von der Säure und dann mit Wasser aus und titriert dann mit derselben Säure weiter unter Zusatz von Methylorange oder Methylrot bis zum Farbenumschlag. Die letzten kleinen Klümpchen Kalk zerdrückt man gegen das Ende mit einem Glasstab. Dies ist besonders bei der Bewertung von Schwefelsäure notwendig, bei der sich $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ abscheiden könnte.

Als schnelle Restmethode zur Bestimmung von Strontium als Oxalat in reinen Strontiumsalzen gibt Ch. N. Potschinok[2]) zwei Wege an, die zu guten Resultaten führen. a) Man fällt 25 *ccm* 0,1 n-Strontiumchloridlösung mit 50 *ccm* 0,1 n-Ammonoxalatlösung und filtriert den entstandenen Niederschlag ab. Die ersten 5—10 *ccm* des Filtrates werden weggegeben; von dem Rest titriert man in 25 *ccm* den Oxalatüberschuß mit Permanganat. b) In einen Meßkolben gibt man 25 *ccm* 0,1 n-Strontiumchloridlösung und füllt mit 0,1 n-Ammonoxalatlösung zur Marke auf. Nach geeigneter Stehzeit filtriert man und titriert 25 *ccm* des Filtrates mit Permanganat. b ist genauer als a. Der Verfasser gibt die Löslichkeit des Strontiumoxalats in 0,033 n-Ammonchloridlösung bei 20° C zu 10,52 *mg* in 100 *ccm* an und betont außerdem noch, daß die Bestimmung des Strontiums als Oxalat genau ausfällt, wenn der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen wird, das mit Strontiumoxalat gesättigt ist. Auch soll eine Trennung und volumetrische Bestimmung von Strontium und Calcium mittels Schwefelsäure möglich sein, wobei die erhaltenen Werte bei Anwesenheit von je 25 *ccm* 0,1 n-Strontium- und Calciumchloridlösung auf höchstens 0,5% vom wahren Wert abweichen. W. M. Hartmann.

[1]) Auf der Schnellwaage gewogen. [2]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **5**, 1078 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1557 (1933).

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

O. Frhr. v. Lupin.

Organische Säuren. Eine Kritik an den bekannten Methoden zur Bestimmung der Ameisensäure übt Henrietta S. Hayden[1]); sie kommt zu folgenden Ergebnissen: Die Verwendung von Quecksilberchlorid als Oxydationsmittel für Ameisensäure und die gewichtsanalytische Bestimmung des entstandenen Kalomels ermöglichen eine Genauigkeit von $\pm$ 0,5%. Die Kaliumpermanganatmethode, bei der der Überschuß an Kaliumpermanganat durch Oxalsäure reduziert und deren Überschuß mit Kaliumpermanganat zurücktitriert wird, ist auf $\pm$ 3% genau. Verwendet man Brom-Bromkaliumlösung als Oxydans und titriert den Überschuß zurück, so beträgt die Genauigkeit $\pm$ 1%.

R. Rigamonti[2]) vereinfacht die Methode von A. Scala[3]) zur Bestimmung der Ameisensäure in Gegenwart von höheren Fettsäuren, die auf der Reduktion von $HgCl_2$ beruht, indem er die bei dieser Reaktion gebildete Salzsäure durch das Alkalisalz einer schwachen Säure neutralisiert. Er neutralisiert die etwa 0,1%ige Ameisensäurelösung mit Alkali und versetzt mit Quecksilberchlorid und krystallisiertem Natriumacetat, die in möglichst wenig Wasser gelöst sind. Das Gemisch wird bedeckt 1 Stunde auf dem Wasserbad gehalten, dann wird der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Das Gewicht des gefundenen Mercurochlorids, multipliziert mit 0,097726, gibt das Gewicht der in der Lösung vorhandenen Ameisensäure. Die Methode ist nicht anwendbar bei Anwesenheit anderer reduzierender Substanzen, wie Aldehyde oder Oxalsäure oder Malonsäure und anderer Substanzen, die mit Kalomel in Salzsäure unlösliche komplexe Salze bilden.

O. L. Osburn, H. G. Wood und C. H. Werkman[4]) geben eine Methode zur Bestimmung von Ameisen-, Essig- und Propionsäure in Gärgemischen an. Es wird die Verteilungsmethode zur Bestimmung organischer Säuren mit der getrennten Bestimmung von Ameisensäure (F) durch Oxydation mit Quecksilberoxyd kombiniert. Die Acidität des Säuredestillats wird auf etwa 0,03 n eingestellt; 200 *ccm* davon werden $^1/_2$ Stde. mit etwa 3 *g* Quecksilberoxyd gekocht. Man bestimmt die gebildete Kohlensäure und berechnet daraus den F-Gehalt: 55 *ccm* des Säuregemisches werden $1^1/_2$ Minuten mit 25 *ccm* Äther ausgeschüttelt und 50 *ccm* des wäßrigen Anteils titriert. Durch Division der Anzahl *ccm* Lauge, die zur Titration dieser 50 *ccm* erforderlich waren, durch die Anzahl *ccm* Alkalilösung, die zur Neutralisation von 50 *ccm* ursprünglicher Säurelösung verbraucht wurden, erhält man die Verteilungs-

[1]) Chem. Age **31**, 196 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 116 (1935). — [2]) Annali Chim. Appl. **22**, 744 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2848 (1933). — [3]) Gazz. chim. ital. **20**, 393 (1890); vergl. diese Ztschrft. **31**, 346 (1892). — [4]) Proc. of the Soc. f. exp. biol. and med. **29**, 924 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2586 (1933).

konstante K. Die Konstante für F ist 84,5, für Essigsäure (A) 82,1 und für Propionsäure (P) 58,8. Es gilt danach

$$0{,}845\,F + 0{,}821\,A + 0{,}588\,P = K. \qquad F + A + P = 100,$$

oder, da F getrennt bestimmt ist,

$$0{,}821\,A + 0{,}588\,P = K - 0{,}845\,F. \qquad A + P = 100 - F,$$

woraus folgt:

$A = 4{,}291\,K - 1{,}103\,F - 252{,}36$ und $P = 352{,}36 + 0{,}103\,F - 4{,}291\,K$.

Angegeben sind *ccm* n-Säure je 100 *ccm* Gesamt-n-Säure. Die Gegenwart anderer als der drei erwähnten Sauren kann erkannt werden, wenn 60 *ccm* der Saurelösung mit 100 *ccm* Äther ausgeschüttelt und die Konstanten in der angegebenen Weise ermittelt werden. Falls für das Verhältnis von P:A ein anderer Wert gefunden wird, so ist eine fremde Säure vorhanden. Die individuellen Konstanten bei der Ausschüttelung von 60 *ccm* Säure mit 100 *ccm* Äther sind für F 63,5, für A 58,5 und für P 27,16.

Über eine Bestimmung der Ameisensäure in Gegenwart von Essigsäure berichten C. Stainier und J. Massart[1]). Man bestimmt in einer Probe die Gesamtacidität mit n-Natronlauge und Phenolphthalein und verdünnt die Lösung, bis sie etwa 5% Gesamtsäure (berechnet als Essigsäure) enthält. Dann führt man zwei Versuche aus: 1. Man titriert 10 *ccm* dieser Lösung mit n-Natronlauge und Phenolphthalein und verbraucht *N ccm*. 2. Man kocht 10 *ccm* dieser Lösung mit 60 *ccm* Wasser und 5 *g* gelben Quecksilberoxyd in einem 250 *ccm*-Kolben mit Rückflußkühler 2 Stunden gelinde und unter öfterem Schütteln, läßt erkalten, spült den Kühler aus, gibt etwas Phenolphthalein zu und titriert mit n-Natronlauge unter kräftigem Schütteln bis zur bleibenden Rotfärbung. Verbrauch *n ccm*. Essigsäuregehalt = n .0,06 *g*. Ameisensäuregehalt = (N−n) .0,046 *g*.

C. A. Mitchell[2]) beschreibt eine colorimetrische Bestimmung der Oxalsäure und führt an, daß nach P. F. Underhill, F. I. Peterman und A. G. Krause[3]) Weinsäure und Natriummetavanadat eine rote Färbung geben. Doch hat diese Methode den Nachteil, daß die Farbe bei Anwesenheit anderer organischer Säuren, wie Ameisensäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure stark reduziert wird. Eine stabilere Färbung erhält man bei Wein- und Oxalsäure mit Natriummetavanadat und Wasserstoffsuperoxyd, wobei sich ein blutroter Pervanadiumkomplex bildet. Mineralsäuren müssen abwesend sein. Die Reaktion mit Oxalsäure ist 4mal empfindlicher als die mit Weinsäure, kann aber nicht zur Unterscheidung der beiden Säuren dienen. Bei Abwesenheit von Weinsäure kann das Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung der Oxalsäure dienen, auch bei Anwesenheit der oben angeführten organischen Säuren.

An Reagenzien gebraucht man eine 1%ige Natriummetavanadatlösung und 10%iges Wasserstoffsuperoxyd. Zu 5 *ccm* einer 0,1%igen Oxalsäurelösung gibt man 5 *ccm* des Reagenses und fügt 3 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd zu. Es entsteht eine rot-orange Färbung, die auch nicht

[1]) Journ. Pharm. Belg. **15**, 869, 891 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1360 (1934). — [2]) Analyst **58**, 279 (1933). — [3]) Analyst **57**, 586 (1932).

zerstört wird, wenn man die Menge Wasserstoffsuperoxyd auf 10 *ccm* erhöht. Die Empfindlichkeit beträgt 3 Teile Oxalsäure auf 10000 Teile Wasser.

5 *ccm* 1%ige Citronensäure, 5 *ccm* Reagens und 3 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd geben eine gelbe Färbung, welche aber sofort einer roten Färbung Platz macht, sowie man 3 *ccm* einer 0,1%igen Oxalsäurelösung hinzufügt.

5 *ccm* gesättigte Citronensäurelösung geben mit dem Reagens eine rote Farbe, die beim Hinzufügen von 3 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd einer gelben Farbe Platz macht.

Gibt man 0,1 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd zu einer Mischung von gesättigter Citronensäurelösung und Vanadatlösung, so entsteht eine rote Färbung, die aber verschwindet, wenn man die Menge Wasserstoffsuperoxyd auf 1 *ccm* erhöht. Fügt man dann 0.3 *ccm* einer 1%igen Oxalsäurelösung zu, so kommt die rote Farbe des Oxalsäurekomplexes zum Vorschein. Bernstein- und Äpfelsäure geben nur vorübergehend rote Färbungen. Die quantitative Bestimmung führt man am besten in Colorimetergläsern aus und vergleicht mit einer eingestellten Oxalsäurelösung.

Es würde zweifellos möglich sein, Oxalsäure und Weinsäure zusammen (als Oxalsäure) zu bestimmen und dann die Weinsäure in der Originallösung allein nach der Methode von H. J. H. Fenton[1]) in der von A. K. Anderson, A. H. Rouse und T. V. Letonoff[2]) gegebenen Ausführungsform zu bestimmen.

Ein Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Oxalsäure beschreiben E. C. Dodds und E. J. Gallimore[3]), wonach die Oxalsäure verestert und durch Vakuumdestillation von der sauren alkoholischen Lösung und damit von den Begleitsubstanzen getrennt wird. Man fällt als Calciumoxalat und bestimmt die Oxalsäure im Niederschlag gasometrisch nach D. D. van Slyke und J. Sendroy[4]).

F. Noto und F. Perciabosco[5]) berichten über eine neue Methode zum Nachweis von Oxalsäure in Citronensäure. Die Empfindlichkeitsgrenze der offiziellen Arzneibuchmethoden liegt bei etwa 0,12% Oxalsäure, während die Verfasser nach ihrer Methode noch Gehalte von 0,0025% nachweisen können. Sie beruht auf der verschiedenen Löslichkeit beider Säuren in absol. Äther. Beim Konzentrieren fällt zuerst die Citronensäure aus, während die nur in Spuren gelöste Oxalsäure in Lösung bleibt. Zur Ausführung der Bestimmung werden 100 *g* des Säuregemisches 3 Stunden lang mit 250 *ccm* Äther am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird von der ausgeschiedenen Citronensäure abfiltriert und zur Trockne verdampft, wodurch sich die Oxalsäure stark anreichert. Man löst dann in 25 *ccm* Wasser und versetzt das Filtrat

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **21**, 123 (1882). — [2]) Analyst **58**, 237 (1933). — [3]) Biochemical Journ. **26**, 1242 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 271 (1933). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **84**, 217 (1929); durch Chem. Zentrbl. **101**, I, 1835 (1930). — [5]) Annali Chim. Appl. **23**, 21 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2436 (1933).

mit 5 *ccm* 13%iger Calciumchloridlösung. Es bildet sich entweder sofort oder erst nach einiger Zeit ein Niederschlag von Calciumoxalat.

E. I. Ssotnikow[1]) gibt in einer Arbeit über quantitative Bestimmung von organischen Säuren ein Verfahren zur Bestimmung von Oxalsäure und Citronensäure in ihren Gemischen an. 10—20 *ccm* der Lösung werden mit 10 *ccm* 15—20%iger Essigsäure und 20—30 *ccm* Wasser versetzt und gekocht. Die siedende Lösung wird mit 10 *ccm* 10%iger Calciumchloridlösung versetzt und noch 3 Min. gekocht. Nach dem Abkühlen und vollständigen Auskrystallisieren des Ca-Oxalats wird abfiltriert, wobei die Citronensäure in das Filtrat übergeht. Das Ca-Oxalat wird in Schwefelsäure gelöst und heiß mit Kaliumpermanganat titriert. Das die Citronensäure enthaltende Filtrat wird mit Ammoniak neutralisiert und bis zur Entfernung des Ammoniak-Überschusses gekocht. Das Ca-Citrat fällt aus und wird abfiltriert. Es empfiehlt sich, das Filtrat auf Vollständigkeit der Citronensäurefällung zu prüfen (v. L.). Darauf wird der Niederschlag in 10—20 *ccm* 0,1 n-Salzsäure gelöst und die Lösung neutralisiert. Nach dem Versetzen mit Essigsäure wird zum Sieden erhitzt und das Calcium als Oxalat gefällt. Die erhaltene Oxalsäuremenge, mit 1,42 multipliziert, gibt die Menge der vorhandenen Citronensäure an.

W. Altner[2]) berichtet über den Nachweis der Citronensäure in ihren Verbindungen. Der Nachweis der Citronensäure erfolgt am zweckmäßigsten nach dem für die freie Säure vom D. A. B. VI vorgeschriebenen Verfahren von G. Denigès[3]). Bei Li-, Na-, K-, Mg- und Coffeincitrat werden 0,1—0,2 *g* in 3—4 *ccm* Wasser gelöst; die Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, mit 1 *ccm* Quecksilbersulfat versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von einigen Tropfen 0,5%iger Kaliumpermanganatlösung entsteht bei Gegenwart von Citronensäure ein weißer Niederschlag. Beim Ca-Citrat muß vorher von dem Calciumsulfat abfiltriert werden. Bei Eisen-Chinincitrat, Ferriammoniumcitrat und Ferricitrat müssen die Basen vorher mit Natronlauge abgeschieden werden. (Das kann doch wegen der Citronensäure nur unvollständig erfolgen. v. L.) Bei Mangancitrat muß dasselbe mit Soda geschehen. — E. Emiliani[4]) hat die Methode von A. I. Kogan[5]) zur Bestimmung der Citronensäure nachgearbeitet und gefunden, daß sie gute Resultate gibt. Sie beruht auf der mit $KMnO_4$ bewirkten Überführung der Citronensäure in Aceton und Destillation desselben. Der Druckwiderstand im Destillationskolben muß durch einen leichten Überdruck im Tropftrichter überwunden werden. Außerdem muß die Zahl der Tropfen $KMnO_4$-Lösung immer dieselbe sein. Auch in Gegenwart anderer organischer Stoffe werden befriedigende Ergebnisse erzielt. O. Frhr. v. Lupin.

(Der Bericht wird fortgesetzt).

[1]) Compt. rend. Acad. Sci. U. R. S. S. Ser. A (russ.) 1933, S. 83; durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2799 (1934). [2]) Apoth. Ztg. **47**, 1387 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 821 (1933). [3]) Vergl. diese Ztschrft. **38**, 718 (1899). [4]) Annali Chim. Appl. **23**, 188 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 418 (1933). — [5]) Diese Ztschrft. **80**, 112 (1930).

IV. Spezielle analytische Methoden.

3. Auf Pharmazie bezügliche.

Von

W. Dehio.

Zur Bestimmung von Sympatol, dem neutralen Tartrat des p-Oxyphenyläthanolmethylamins, hat E. Källström[1]) eine bromometrische Methode ausgearbeitet, mit der es möglich ist, das Präparat innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 2\%$ zu bestimmen. Bei der Ausarbeitung der Methode wurden als mögliche Fehlerquellen die Bromierungszeit, die Menge der Einwage, die Bromkonzentration, die Acidität der Lösung und endlich die Temperatur genau studiert, wobei sich herausstellte, daß man die Bromierungszeit und die Bromkonzentration besonders beachten muß, wenn man richtige Endergebnisse erhalten will. Bei der Ausführung der Analyse ist es daher wesentlich, sich genau nach der gegebenen Arbeitsvorschrift zu richten. Man löst 0,04—0,06 *g* Sympatol in einem 200 *ccm* fassenden Kolben mit eingeschliffenem Stopfen in 25 *ccm* Wasser und versetzt die Lösung mit 25 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung, sowie 1 *g* Kaliumbromid und 5 *ccm* 5 n-Salzsäure. Diese Mischung stellt man auf 15 Minuten an einen vor Licht geschützten Ort bei Zimmertemperatur, setzt dann 1 *g* Kaliumjodid zu und titriert nach weiteren 5 Minuten mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück. 1 *ccm* der 0,1 n-Kaliumbromatlösung entspricht 0,004178 *g* Sympatolbase oder 0,006053 *g* Sympatol. W. Dehio.

Ein neues Verfahren zur schnellen Bestimmung von Spuren Blei und Kupfer in organischen Substanzen in Gegenwart von Eisen haben N. L. Allport und G. H. Skrimshire[2]) ausgearbeitet, welches besonders für Eisenammoncitrat brauchbar ist und bei dem nur Wismut störend wirkt. Man löst 2 *g* der organischen Eisenverbindung in 5 *ccm* Wasser und 10 *ccm* konz. Schwefelsäure und zerstört die organische Substanz durch Erhitzen, wobei man mehrmals je 5 *ccm* 30%igen Wasserstoffsuperoxyds zusetzt. Den Rückstand löst man in 50 *ccm* Wasser + 10 *ccm* Salzsäure, erhitzt, kühlt ab und setzt 10 *g* Citronensäure, die man in 50 *ccm* Wasser + 30 *ccm* Ammoniak (D 0,880) gelöst hat, zu, kühlt wieder ab und neutralisiert mit Ammoniak gegen Lackmus, dann setzt man 10 *ccm* 10%iges Ammoniak zu und schüttelt dreimal mit 10—15 *ccm* einer Lösung von 0,1 *g* Diphenylthiocarbazon (Dithizon) in 100 *ccm* Chloroform aus. Die Chloroformlösung wäscht man mit Wasser aus, läßt das Chloroform verdunsten und zersetzt den Rückstand mit 0,5 *ccm* Schwefelsäure und einigen Tropfen Salpetersäure. Nach dem Abkühlen setzt man einige Tropfen Wasser zu und erhitzt bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Die Lösung enthält jetzt alles Blei und Kupfer: man verdünnt sie mit Wasser, gibt 1 *g* Citronensäure und 4 *g* Ammonacetat zu, macht sie mit Ammoniak schwach alkalisch und füllt sie auf 100 *ccm* auf. In je 25 *ccm* dieser Lösung bestimmt man colorimetrisch das Kupfer mit Dithiooxamid[3]) und das Blei mit Natriumsulfid. W. Dehio.

[1]) Pharm. Zentralhalle **74**, 269 (1933). — [2]) Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **5**, 461 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3337 (1933). — [3]) P. Rây, diese Ztschrft. **79**, 94 (1930).

Zum chemischen Verhalten der α-Phenylchinolin-β-carbonsäure (Atophan) und zu ihrer quantitativen Bestimmung hat J. A. Sánchez[1]) verschiedene Versuche ausgeführt, nach denen das Ammoniumsalz dieser Säure in 1%iger Lösung mit $Ag^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $(UO_2)^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot}$, $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ Niederschläge gab, die in Säuren löslich waren. Atophan gab nach dem Ansäuern mit Salzsäure Niederschläge mit $K_4Fe(CN)_6$, K_2CrO_4, Gerbsäure, dem Phosphorwolframsäurereagens nach O. Folin[2]), dem Kieselwolframsäurereagens nach G. Bertrand[3]) und dem Molybdänreagens nach J. A. Sánchez[4]). Auch einige Alkaloide, wie Chinin, Brucin, Spartein, Cocain, gaben mit 1%iger Atophanlösung krystallinische Niederschläge. Zur quantitativen Bestimmung gibt Sánchez folgende Methode an: Man löst 0,5 *g* in 80 *ccm* Wasser und 10 Tropfen konzentriertem Ammoniak und kocht zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks, worauf man die Lösung auf 100 *ccm* auffüllt. Dann gibt man 10 *ccm* der Lösung in einen 100 *ccm*-Meßkolben, setzt 20 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung zu, füllt zur Marke auf und filtriert. Zu 50 *ccm* des Filtrates gibt man 10 *ccm* 0,1 n-KCN-Lösung, 10 *ccm* Ammoniak und 20 Tropfen 20%iger Kaliumjodidlösung und titriert den Kaliumcyanidüberschuß mit 0,1 n-Silbernitratlösung zurück. 1 *ccm* der 0,1 n-Silbernitratlösung entspricht 0,0294 *g* Atophan.

W. Dehio.

Über die Reinigung des Paraldehyds und seine Prüfung nach dem D. A. B. VI hat E. Schulek[5]) eine Arbeit veröffentlicht, in der er auf die Wichtigkeit der Prüfung auf Per-Verbindungen hinweist, da diese Präparate häufig in Lösungen mit Kaliumjodid und -bromid gemeinsam verschrieben werden. Obwohl der Paraldehyd außer im D. A. B. VI auch in der Niederländischen, Ungarischen und Amerikanischen Pharmakopöe aufgenommen ist, schreibt nur das D. A. B. VI eine Prüfung auf Per-Verbindungen vor, die aber den Ansprüchen nicht zu genügen scheint, da Präparate, die dem D. A. B. VI entsprachen, doch aus Kaliumjodid das Jod freimachten. Schulek schlägt daher folgende verschärfte Prüfungen vor: Wenn man 2 *ccm* Paraldehyd in 20 *ccm* Wasser löst und mit 0,05 *g* Kaliumjodid (gegebenenfalls noch mit 2 Tropfen 10%iger Schwefelsäure) versetzt, darf sich die klare Flüssigkeit nach kräftigem Durchschütteln nach $^1/_2$ Stunde nicht gelb färben; schüttelt man 5 *ccm* Paraldehyd mit 5 *ccm* 5%iger Kalilauge, so darf sich die Lauge auch nach 6 Stunden weder braun noch gelb färben (Acetaldehyd). Präparate, die diese Proben nicht aushalten, lassen sich leicht auf nachfolgende Weise reinigen: Man versetzt in einem Scheidetrichter 100 *g* Paraldehyd mit 10 *ccm* 10%iger Natronlauge und 2 *ccm* 20%iger Silbernitratlösung und schüttelt im Verlauf $^1/_2$ Stunde mehrmals kräftig durch. Nachdem sich die Flüssigkeiten getrennt haben, läßt man die Lauge und den Niederschlag abfließen, versetzt den Paraldehyd mit 10 *g* wasserfreiem Natriumsulfat,

[1]) Rev. Centro Estudiantes Farm. Bioquim. **20**, 125 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 1325 (1931). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **66**, 208 (1925). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **42**, 527 (1903). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 71 (1932). — [5]) Pharm. Zentralhalle **71**, 177 (1930).

schüttelt durch und filtriert durch ein Faltenfilter. Den gereinigten Aldehyd hebt man vor Licht geschützt auf. Bei diesem Reinigungsprozeß oxydiert das durch die Lauge gebildete Silberoxyd den Acetaldehyd und beschleunigt katalytisch die Zersetzung von Per-Verbindungen.

W. Dehio.

Für Trichloräthylen als Anästheticum gibt H. L. Tschentke[1]) eine Reihe von Reaktionen an, die in den Arzneibüchern aufgeführt werden sollten und die er an verschiedenen Präparaten ausgeführt hat. Das spezifische Gewicht von Trichloräthylen beträgt bei 25° C 1,458 bis 1,460, sein Brechungsindex bei 20° C 1,4770—1,4780. Destilliert man 25 *ccm* Trichloräthylen nach der Methode I der U. S. Pharmacopöa X, so sollen bei einem Barometerstand von 760 *mm* bei 86,88° C 95% übergehen und der Brechungsindex des Destillats soll mit dem der Probe übereinstimmen.

Gibt man 5 *ccm* Trichloräthylen in einen mit Glasstopfen versehenen Glascylinder, fügt 5 *ccm* Bromwasser hinzu und schüttelt in Abständen von 15 Minuten kräftig durch, so soll nach 1 Stunde die weiße trübe Lösung die untere Schicht bilden. Bei dieser Probe läßt die Bildung einer solchen Schicht jedoch die Abwesenheit von Acetylenen fraglich erscheinen, deshalb wird noch eine zweite Probe angegeben. Schüttelt man vorsichtig 50 *ccm* Trichloräthylen in einem schmalen 10—15 *ccm* fassenden Glascylinder mit Glasstopfen mit 2 *ccm* ammoniakalischer Silbernitratlösung, so soll innerhalb 10 Minuten keine Dunkelfärbung einer Schicht auftreten (Acetylene usw.).

Schüttelt man 20 *ccm* Trichloräthylen zuerst mit 50 *ccm* Wasser, wiederholt dann dasselbe mit 25 *ccm* Wasser, gibt beide wäßrige Schichten in eine Flasche und fügt 2 Tropfen Methylrotlösung hinzu, so soll die wäßrige Lösung gelb werden und nicht mehr als 0,1 *ccm* 0,1 n-Salzsäure bis zum Umschlag nach Rot verbrauchen und dann wieder nicht mehr als 0,1 *ccm* 0,1 n-Lauge zum Umschlag nach Gelb.

Schüttelt man 10 *ccm* Trichloräthylen mit 25 *ccm* Wasser und läßt die Flüssigkeiten sich vollständig trennen, so sollen sich 10 *ccm* der wäßrigen Flüssigkeit, mit 0,1 *ccm* Salpetersäure und 0,1 *ccm* Silbernitratlösung versetzt, innerhalb 5 Minuten weder trüben (Chloride), noch nach Zugabe von 0,1 *ccm* Kaliumjodidlösung und 0,1 *ccm* Stärkelösung eine Blaufärbung zeigen. (Schnell oxydierende Substanzen wie freies Chlor.)

Gibt man zu 0,1 *ccm* Alkohol 5 *ccm* Trichloräthylen, so wird die Mischung getrübt. (Unterschied von Chloroform.)

Verdampft man 20 *ccm* Trichloräthylen in einer gewogenen Platin- oder Porzellanschale auf dem Wasserbade und trocknet bei 100° C, so darf kein merklicher Rückstand verbleiben.

Die Arbeit bringt Tabellen mit den Ergebnissen. W. Dehio.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 21 (1934).

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

I. Abelin.

Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung von Phosphor in biologischen Materialien. A. Bestimmung der Phosphorsäure. *1. Titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure.*

a) Titrimetrische Bestimmung des anorganischen Phosphors im Blutserum nach L. Camnavö[1]. Aus dem Serum wird zuerst das Calcium quantitativ beseitigt. Die anorganischen Phosphate werden dann bei saurer Reaktion in Gegenwart von Ammoniumnitrat mit Ammoniummolybdat gefällt. Das komplexe Phosphormolybdän-Ion wird durch Natronlauge in PO_4 und MoO_4 zerlegt. Darauf wird mit Salzsäure titriert.

Reagenzien. Die verwendeten Reagenzien müssen chemisch rein und hauptsächlich frei von phosphorhaltigen Verunreinigungen sein. 1. Ammoniumoxalat, gesättigte Lösung. 2. Magnesiumchlorid, 50%ige Lösung. 3. Ammoniumchlorid, gesättigte Lösung. 4. Konzentriertes Ammoniak. 5. Natriumcitrat, 10%ige Lösung. 6. Salpetersäure, 10%ig. 7. Ammoniumnitrat, 30%ige Lösung. 8. Ammoniummolybdat, 3%ige Lösung. 9. Kaliumnitrat, 1%ige Lösung. 10. 0,02 n-Natronlauge. 11. 0,02 n-Salzsäure. 12. Alkoholische Phenolphthaleinlösung.

Ausführung der Phosphorbestimmung. In 1 *ccm* Blutserum, bezw. 1 *ccm* einer anderen biologischen Flüssigkeit wird das Calcium mit 1 *ccm* gesättigter Ammoniumoxalatlösung gefällt. Sobald sich die Calciumoxalatkrystalle am Boden des Zentrifugenglases abgesetzt haben, was wenigstens 1 Stunde dauert, wird kräftig zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wird in ein graduiertes, 25 *ccm* fassendes Zentrifugenglas gebracht. Das Sediment wird dann mit je 1 *ccm* schwachem Ammoniakwasser zwei bis dreimal ausgewaschen und das Waschwasser jedesmal in das Zentrifugenglas gebracht. Dazu gibt man 0,5 *ccm* $MgCl_2$-Lösung, 2 *ccm* konz. Ammoniak und endlich unter beständigem Schütteln 1 *ccm* Natriumcitratlösung. Es bilden sich dann bald Magnesium-ammoniumphosphat-krystalle und nach $^1/_2$ Stunde sind die gesamten Phosphate der Lösung in Form von diesen Krystallen ausgefällt. Daraufhin wird nochmals zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit abgehoben und das Sediment mit 50%iger Ammoniaklösung gewaschen. Nach 15—20 Minuten langem Zentrifugieren wird die Waschflüssigkeit abgegossen. Zum Sediment fügt man hinzu: 2 *ccm* der Salpetersäurelösung, 1 *ccm* Ammoniumnitratlösung und 4 *ccm* Ammoniummolybdatlösung. Die Mischung wird umgerührt und für 3 Minuten in ein Wasserbad von 80° C gebracht, wonach sich gelbe Krystalle von Ammoniumphosphormolybdat bilden. Dann wird zentrifugiert, die Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag zuerst mit 95%igem Äthylalkohol, dann mit 1%iger Kaliumnitratlösung ausgewaschen. Schließlich setzt man 3 *ccm* 0,02 n-Natronlauge zu, mischt

[1]) Biochem. Ztschrft. **237**, 136 (1931).

gründlich durch, worauf sich die Krystalle vollständig lösen. Man gibt 1 Tropfen des Indikators hinzu und titriert aus einer Bangschen Mikrobürette mit 0.02 n-Salzsäure.

Berechnung. Der Gehalt an anorganischem Phosphor in dem analysierten Serum (bezw. der Flüssigkeit) ergibt sich, wenn man die Differenz zwischen der hinzugefügten Menge Natronlauge und der zur Neutralisation verwendeten Salzsäuremenge mit dem Faktor 0,2386 multipliziert. Auch mit 0,5 *ccm* Serum erhält man brauchbare Resultate. Das aus der ersten Fällung erhaltene Calciumoxalat kann zur Bestimmung von Calcium im Serum dienen.

b) Der anorganische Phosphor des Blutserums wurde früher meistens colorimetrisch bestimmt. A. Mistretta[1]) versuchte, diesen Phophor mit Hilfe der titrimetrischen Methode von K. Samson[2]) zu bestimmen, und fand, daß diese Methode genaue Resultate ergibt.

c) R. H. A. Plimmer[3]) gibt folgende Mikrobestimmung des Phosphors als Phosphormolybdat an: Ein abgemessenes Volumen der zu untersuchenden Lösung wird in einem 100 *ccm*-Fläschchen mit 10—20 *ccm* einer 10%igen Ammoniumnitratlösung und 0,5—1 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt. Man erhitzt die Mischung zum Kochen und gibt 1—10 *ccm* der Preglschen Ammoniummolybdatlösung hinzu. Nach 15 Minuten wird durch ein Bertrandfilter filtriert, wonach die Flasche sowie das Filter 6mal mit 3—5 *ccm* 50%igem Alkohol gewaschen werden. Es ist nicht nötig, den Gesamtniederschlag zu waschen. Das Filterröhrchen wird in das Loch eines Korkes gesteckt, der eine 100 *ccm*-Flasche verschließt. In der zweiten Öffnung dieses Korkes ist ein gebogenes Rohr angebracht, welches mit der Saugpumpe verbunden wird. Auf das Filter wird ein winziger Überschuß von 0,1 n- oder 0,05 n-Alkalilauge gegeben. Beim Schütteln löst sich der Niederschlag; die Lösung wird in die Flasche gebracht und das Filter 6mal mit je 3—5 *ccm* Wasser gewaschen. Das Gesamtvolumen beträgt etwa 25 *ccm*. Dann bringt man ein kleines Siedesteinchen in die Lösung und kocht etwa 5 Minuten lang; man setzt einen Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und titriert mit einer Standardsäure. Man gibt dann einen leichten Säureüberschuß hinzu, kocht wiederum und titriert mit 0,1 n- oder 0,05 n-Lauge zurück. Es wird der gleiche Faktor verwendet, 1 *ccm* 0,05 n-Natronlauge = 0,1268 *mg* P_2O_5 oder = 0,05536 *mg* P. Noch genauere Resultate werden bei Gebrauch einer Mikrobürette und von 0,04 n- oder 0,02 n-Lauge erhalten. Die vollständige Bestimmung dauert 1 Stunde. Die Methode ist auch für die Bestimmung von organischem Phosphor, und zwar von Gesamtphosphor geeignet. In diesem Fall wird 1 *ccm* Schwefelsäure zugefügt, darauf die Oxydation mit Salpetersäure durchgeführt und der kalte Rückstand mit 20 *ccm* 10%iger Ammoniumnitratlösung, zuletzt mit 5—20 *ccm* Ammoniummolybdatlösung nach Pregl versetzt.

---

[1]) Fisiol. e Med. **3**, 480 (1932). — [2]) Biochem. Ztschrft. **208**, 230 (1929); vergl. diese Ztschrft. **89**, 315 (1932). — [3]) Biochem. Journ. **27**, 1810 (1933).

d) Die Phosphorsäurebestimmungsmethoden von G. Embden[1]) und von J. Roche[2]) benutzen N. Proskuriakoff und S. Temerin[3]); sie ändern sie nur so weit, daß sie statt der Salpetersäure Salzsäure und Schwefelsäure anwenden.

Reagenzien: 1. 1%ige Lösung von salpetersaurem Strychnin. 2. Schwefelsaure Lösung von Ammonmolybdat. 50 *g* Ammonmolybdat werden in 150 *ccm* Wasser aufgelöst; die Lösung wird mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure [2 Vol. Schwefelsäure (D 1,84) und 1 Vol Wasser] gemischt. 3. 5%ige KNO_3-Lösung, die leicht mit einer schwachen Alkalilösung und Phenolphthalein als Indikator neutralisiert wird. 4. 0,025 n-Salzsäure (frei von CO_2) und eine 0,025 n-Lösung von NaOH (ebenfalls frei von CO_3''). 5. 1%ige Phenolphthaleinlösung.

Bestimmung. In ein Zentrifugenglas von 15—20 *ccm* Inhalt gibt man 3 *ccm* der zu untersuchenden Lösung und 1—3 *ccm* des Fällungsreagenses, das durch Vermischen von 3 *ccm* der Lösung 2 mit 1 *ccm* der Lösung 1 erhalten wird. Der sich dabei bildende flockige Niederschlag wird unter mehrmaligem Durchschütteln 30—40 Minuten lang stehen gelassen und dann 3 Minuten bei 3000 bis 4000 Touren zentrifugiert. Die klare Lösung wird mit einem Capillarröhrchen abgesaugt. Dann gibt man in das Reagensglas 5 *ccm* einer neutralen Lösung von KNO_3, rührt dabei den Niederschlag mit einem Glasstäbchen um, läßt die Lösung 5 Minuten stehen, zentrifugiert wieder und wäscht den Niederschlag aus. Durch dreimaliges Zentrifugieren und Auswaschen des Niederschlags wird das saure Reagens entfernt. Nach dem letzten Absaugen gibt man zum Niederschlag 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und dann 0,025 n-Natronlauge bis zur vollständigen Auflösung des Niederschlags. Das Glas mit der scharlachroten Flüssigkeit kommt für einige Minuten in ein kochendes Wasserbad, dann gibt man aus einer Bürette 0,025 n-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rosafärbung zu und danach noch weitere 0,50 *ccm* dieser Säure. Zwecks Entfernung der Kohlensäure wird das Glas nochmals etwas erwärmt, dann wird die siedende Flüssigkeit bis zum Auftreten einer bleibenden Rosafärbung mit Alkalilauge titriert.

Bei der Phosphorsäurebestimmung als Salz der Phosphormolybdänsäure geben auch andere Säuren mit Molybdänsäure Heteropolysäuren, die fälschlich als Phosphorsäure mitbestimmt werden. Zur Vermeidung dieses Nachteiles wird von S. Fiandaca[4]) das Phosphat als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und darin das Ammoniak bestimmt.

Ausführung der Reaktion. 2 *ccm* Blut oder 2—3 *g* Organ werden in einen 250 *ccm*-Kjeldahlkolben gebracht, mit 10—20 *ccm* konz. Salpetersäure übergossen und 8—10 Stunden stehen gelassen, wobei wiederholt geschüttelt wird. Dann setzt man 10 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd zu und erwärmt so lange, bis die Lösung wieder farblos wird. Gegebenenfalls

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **113**, 138 (1921); vergl. diese Ztschrft. **70**, 205 (1927). — [2]) Bull. de la soc. de chim. biol. **10**, 1061 (1928). — [3]) Biochem. Ztschrft. **263**, 387 (1933). — [4]) Boll. Soc. ital. Biol. sper. **10**, 183 (1935).

muß dieses Vorgehen mehrmals wiederholt werden. Dann dampft man auf 1—2 *ccm* ein, fügt 4—5 *ccm* 20%iger Salzsäure zu und engt nochmals auf 1—2 *ccm* ein. Nun wird mit 0,1 n-Natronlauge genau neutralisiert, mit 2 *ccm* gesättigter Ammonoxalatlösung gefällt und 1 Stunde stehen gelassen. Der Calciumniederschlag wird danach abzentrifugiert und mit 20%igem Ammoniak zweimal gewaschen; die vereinigten Lösungen werden mit 1 *ccm* 50%iger Magnesiumchloridlösung, 1 *ccm* gesättigter Chlorammonlösung, 1 *ccm* 10%iger Na-Citratlösung und 3 *ccm* konz. Ammoniak versetzt. Das Gemisch läßt man 3 Stunden stehen. Der sich bildende Niederschlag wird 15 Minuten lang zentrifugiert, 2—3mal mit aqua bidestillata nachgewaschen und im Wasserbad zum Verjagen des freien Ammoniaks leicht erwärmt. Der Rückstand wird in 2 *ccm* 20%iger Schwefelsäure aufgelöst, in einen 150 *ccm*-Kjeldahlkolben gespült und der Stickstoff durch Ammoniak-Destillation bestimmt.

Berechnung. Die vorhandene Anzahl *ccm* 0,01 n-Säure, multipliziert mit 0,31, ergibt die Anzahl *mg* Phosphor.

2. Gravimetrische Bestimmung der Phosphorsäure. a) Nach den Angaben von K. Scharrer[1]) läßt sich die Phosphorsäure im biologischen Material mit Hilfe des sogenananten Oxin-Molybdatverfahrens sehr vorteilhaft bestimmen.

Die zu untersuchende neutrale bis höchstens schwach saure arsenfreie Phosphatlösung, die ungefähr 0,01 *g* P_2O_5 entsprechen soll, wird in einem Becherglas auf 100 *ccm* verdünnt, auf 70° erwärmt; dazu gibt man aus einer Bürette 30 *ccm* des Fällungsreagenses. Darauf bildet sich ein orangefarbener Niederschlag von Oxin-Phosphor-Molybdat. Nach 12 Stunden Stehen filtriert man durch einen Gooch-Tiegel. Der Niederschlag wird mit möglichst wenig (10—12 *ccm*) 1%iger Ammonnitratlösung aus dem Becherglas ausgewaschen, im Trockenschrank bei 105° mindestens 4 Stunden getrocknet und dann gewogen. Durch nochmaliges Trocknen kann man sich von der tatsächlichen Gewichtskonstanz überzeugen. Das Gewicht des Niederschlages, multipliziert mit 0,03063, ergibt die vorhandene Menge P_2O_5. Die zu untersuchende Lösung soll möglichst neutral reagieren, sie darf höchstens ganz schwach sauer sein. Die überschüssige Säure muß durch Verdampfen, bezw. Abrauchen verjagt oder durch Neutralisation beseitigt werden.

Fällungsreagens: Es werden gemischt 42 *ccm* Salzsäure (D 1,19) mit 42 *ccm* 10%iger Ammonmolybdatlösung und 16 *ccm* salzsaurer Oxinlösung. Die Oxinlösung wird so hergestellt, daß man 5 *g* käufliches Oxin (Firma Vanillin-Fabrik G.m.b.H., Hamburg-Billbrook) mit 5 *ccm* Salzsäure (D 1,19) versetzt und auf 100 *ccm* auffüllt.

Falls in dem zu untersuchenden Material Kieselsäuremengen enthalten sind, die das 4fache der vorhandenen Phosphorsäure übersteigen, muß man sie zuerst abscheiden.

b) Der Nachteil der Veraschung phosphorhaltigen organischen Materials in der calorimetrischen Bombe besteht darin, daß die Gefäß-

[1]) Biochem. Ztschrft. **261**, 444 (1933).

wände angegriffen werden oder daß ein Rückstand bleibt. Dies wird nach den Angaben von F. Garelli und B. Carli[1]) vermieden, indem man die zu untersuchende, sehr fein gepulverte Substanz mit Toluol oder Dekalin tränkt.

0,2—0,4 *g* der zu untersuchenden Substanz werden im Quarztiegel gewogen und mit 0,3—0,5 *ccm* Toluol oder Dekalin versetzt. Der Tiegel wird an Eisendrähten in der Bombe aufgehängt, auf deren Boden man 10 *ccm* Wasser bringt. Man füllt die Bombe mit Sauerstoff unter 25 at. und zündet mit einem elektrischen Glühdraht an. Nach ½ Stunde wird die Bombe geöffnet, ihre Wände und der Tiegel werden mit warmem Wasser und verdünnter Salpetersäure gespült, die Lösungen mit konz. Salpetersäure versetzt und auf dem Wasserbad eingedampft. Dann wird filtriert, ausgewaschen und Ammoniumcitrat zugesetzt. Darauf wird der Phosphor wie üblich als Magnesium-ammonphosphat gefällt.

c) Eine kleine Abänderung dieser Methode bei der Bestimmung des Phosphors in Fetten geben W. Mohr und J. Moos[2]) an.

3. Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure. a) Die von C. Urbach[3]) in früheren Veröffentlichungen angegebene Methode zeigte den Nachteil, daß die Farblösungen bei länger dauernden Messungen ein Nachlassen der Farbintensität aufwiesen. Um diese Fehlerquelle auszuschalten, nimmt C. Urbach[4]) folgende Abänderungen vor: 1. Vor dem Versetzen mit Natronlauge wird der Harn neutralisiert. 2. Vor der Zugabe der Molybdänsäurelösung werden noch 5 *ccm* 7%iger Natriumbisulfitlösung hinzugefügt. 3. Die Carbonat-Sulfitmischung kann man schon 5 Minuten nach Zusatz der Hydrochinonlösung zugeben, und zwar 32 *ccm* statt 25 *ccm*. 4. Die gefüllte Küvette soll 10 Minuten lang durch die Stupholampe bestrahlt werden, dann erst folgt die stufenphotometrische Messung. 5. Statt der Eichkurven wird eine Tabelle benutzt (s. Original).

b) Eine stufenphotometrische Methode zur Bestimmung von Phosphor in kleinen Blutmengen gibt ferner Sture A. Siwe[5]) an, mit der es möglich ist, bis zu 2 *mg*-% Phosphor in 0,05 *ccm*, bezw. 1 *mg*-% Phosphor in 0,1 *ccm* Blut zu bestimmen. Die erforderlichen Reagenzien sind: 1. 12%ige Trichloressigsäure (Merck). 2. 50%ige reine Schwefelsäure. 3. 0,4%ige Ammoniummolybdatlösung. 4. Aminonaphtholsulfosäure (Abkürz: ANS): 0,5 *g* trockene Aminonaphtholsulfosäure werden in 195 *ccm* 15%iger Natriumbisulfitlösung gelöst, mit 5 *ccm* Na-Sulfitlösung versetzt und geschüttelt. Man lässt die Lösung 24 Stunden stehen, dann filtriert man sie ab. Sie ist mindestens eine Woche haltbar.

Ausführung. Man versetzt 0,05 *ccm* Serum mit 0,1 *ccm* der Reagenslösung 1. Die Lösung wird gut gemischt, 15 Minuten lang stehen gelassen, dann scharf zentrifugiert. 0,05 *ccm* der klaren überstehenden Flüssigkeit

[1]) Atti R. Accad. Sci. Torino **67**, 397 (1932); vergl. diese Ztschrft. **102**, 50 (1935). — [2]) Milchwirtschaftl. Forsch. **13**, 385 (1932); vergl. diese Ztschrft. **98**, 217 (1934). — [3]) Biochem. Ztschrft. **239**, 28, 182 (1931); vergl. diese Ztschrft. **91**, 238 (1933). — [4]) Biochem. Ztschrft. **268**, 457 (1934). — [5]) Biochem. Ztschrft. **278**, 437 (1935).

werden mit 0,1 *ccm* von Reagens 2, 2,3 *ccm* von Reagens 3, 0,1 *ccm* von Reagens 4 versetzt, gut geschüttelt und 15—30 Minuten stehen gelassen. Dann wird im Photometer gegen eine Blindprobe abgelesen. Als am geeignetsten erwiesen sich die Filter S 61 und S 72.

Das Filter S 61 wird auch von F. Schaaf[1]) empfohlen, während F. Rothschild[2]) das Filter S 72 benutzt.

c) Die Methode von C. P. Stewart und E. B. Hendry[3]) unterscheidet sich von den bereits bekannten Verfahren nur in Einzelheiten, die aber nach Angabe der Verfasser von großer Bedeutung sind.

Reagenzien. 1. 10 n-Schwefelsäure (90 *ccm* konz. Schwefelsäure mit 260 *ccm* Wasser versetzt). 2. Perhydrol Merck. 3. Standard-Phosphatlösung (1 *ccm* = 0,01 *mg* Phosphat). 4. 2,5%ige wäßrige Ammoniummolybdat-Lösung. 5. 1, 2, 4-Aminonaphtholsulfosäure-Lösung nach C. H. Fiske und Y. Subbarow[4]).

Ausführung. Man extrahiert 2 *ccm* Blut oder Plasma mit Alkohol-Äther (3:1), kühlt ab, füllt auf 50 *ccm* auf und mischt tüchtig durch. 5 *ccm* dieses Extraktes werden in ein graduiertes 10 *ccm*-Gläschen gebracht und nach Hineinbringen einer Glasperle eingedampft. Nach dem Abkühlen fügt man 1 *ccm* Reagens 1 hinzu und erhitzt bis zur vollständigen Verkohlung. Dann wird abgekühlt, mit 1 Tropfen Perhydrol versetzt und erhitzt. Zu hohe Temperaturen sind zu vermeiden. Zum abgekühlten Gemisch wird nochmals 1 *ccm* Perhydrol zugesetzt und das Erhitzen wiederholt, wobei die Verbrennung vollständig wird. Nun kühlt man das Röhrchen ab, spült die Seitenwände mit Wasser ab und füllt die Lösung auf 9 *ccm* auf. Der Inhalt eines gleich großen Kontrollröhrchens, enthaltend 0,02 *mg* Phosphor, wird ebenfalls bis zu einem Volumen von 9 *ccm* verdünnt. In beide Röhrchen gibt man nun je 0,5 *ccm* Molybdat-Lösung und je 0,4 *ccm* des reduzierenden Reagenses, mischt durch und stellt die Röhrchen für 10 Minuten in ein kochendes Wasserbad ein. Die beiden Gläschen werden unter fließendem Wasser abgekühlt, ihr Inhalt wird bis zur Marke aufgefüllt, die Farbintensitäten werden miteinander verglichen.

d) Die früher von G. Jogburg[5]) angegebene Methode zur Ermittlung des Phosphors im Blut wird vom gleichen Autor in vereinfachter Form zur Bestimmung des Phosphors im Harn benutzt.

Reagenzien. 1. Molybdat: 50 *ccm* 7,5%ige Lösung von

$$Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$$

in 25 *ccm* Wasser und 25 *ccm* 10 n-Schwefelsäure. 2. Zinnchlorürlösung nach Th. Kuttner und H. R. Cohen[6]). 3. Standard-KH_2PO_4-Lösung, mit Schwefelsäure angesäuert; 1 *ccm* = 0,01 *mg* Phosphor.

Bestimmung. Von einer Urinverdünnung (1:100) gibt man in je ein markiertes Rohr 1 und 2 *ccm*, in ein drittes 2 *ccm* Standard-Lösung.

---

[1]) Klin. Wochenschrft. 1935, S. 1609. — [2]) Helv. Chimica Acta **18**, 245 (1935); vergl. diese Ztschrft. **104**, 37 (1936). — [3]) Biochem. Journ. **24**, 1683 (1935). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **85**, 110 (1931). — [5]) Journ. of laborat. a. clin. med. **16**, 158 (1930). — [6]) Journ. of Biol. Chem. **75**, 517 (1927); vergl. diese Ztschrft. **87**, 50 (1932).

Dann kommen in alle drei Rohre rasch 4—5 *ccm* Wasser, 2 *ccm* Molybdatlösung, 1 *ccm* Zinnchlorürlösung, darauf Wasser bis auf 10 *ccm*. Diejenige Versuchslösung, welche nach 1 Minute der Standardlösung am meisten gleicht, wird mit der letzteren im Colorimeter verglichen.

Berechnung.

$$\frac{\text{Standard} \times 200}{\text{Versuchslösung} \times \text{Vol. der Probe (1 bezw. 2)}} = mg\text{-}\%\ \text{P}.$$

B. Bestimmung des als Phosphatid gebundenen oder in anderer organischer Form vorliegenden Phosphors.

a) Für die Bestimmung des Lipoidphosphors im Blut geben S. Fiandaca und I. Capizzi[1]) eine Methode an, die darauf beruht, daß man die Blutfettstoffe mit Alkohol-Äther extrahiert, den Eindampfungsrückstand verascht, neutralisiert, zuletzt mit Ammonmolybdat fällt und den Phosphor titrimetrisch bestimmt.

Ausführung. 1 *ccm* Blut oder Serum wird in einem Meßkolben mit 30 *ccm* Alkohol-Äther (nach Bloor) versetzt, unter Schütteln im Wasserbad bis zum Sieden gebracht, abgekühlt, auf 50 *ccm* aufgefüllt, gemischt und filtriert. Das Filter wird in genau gleicher Weise extrahiert; die vereinigten Filtrate werden in einer Porzellanschale zur Trockne abgedampft. Zum Rückstand gibt man 1 *ccm* einer Mischung, bestehend aus gleichen Teilen konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure und erhitzt vorsichtig, bis sich braune Dämpfe entwickeln. Dann kühlt man ab, gibt 2—3 *ccm* 1%iger Rohrzuckerlösung zu und erwärmt bis zur klaren Lösung. Während des Erwärmens wird tropfenweise Salpetersäure zugesetzt. Die Lösung verdünnt man mit 2—3 *ccm* Wasser, neutralisiert mit n-Natronlauge, versetzt zur Fällung mit je 0,5 *ccm* einer gesättigten $MgCl_2$- und NH_4Cl-Lösung und mit je 2 *ccm* konz. Ammoniak- und 10%iger Natriumcitratlösung und läßt 2 Stunden stehen. Dann wird zentrifugiert und mit Ammoniak ausgewaschen. Das Sediment wird mit 2 *ccm* 10%iger Salpetersäure, 1 *ccm* 30%iger Ammoniumtartratlösung und 1 *ccm* 3%iger Ammonmolybdatlösung versetzt, erwärmt und zentrifugiert. Der gelbe Niederschlag wird 3—4mal mit Alkohol gewaschen in 4 *ccm* 0,01 n-Sodalösung gelöst und mit 0,01 n-Salzsäure und Phenolphthalein titriert. Die Anzahl *ccm* der verbrauchten Sodalösung, multipliziert mit 0,01193, ergibt die gesuchte Phosphormenge.

b) Die organischen Phosphorverbindungen des Blutes sind zum Teil sehr labile, schwer zu trennende Substanzen, und es ist unmöglich, in kleinen Blutmengen die einzelnen Fraktionen genau zu bestimmen. Die verschiedenen, bereits vorhandenen Methoden gestatten nur eine angenäherte Fraktionierung. Die Nachteile dieser Verfahren bestehen erstens in der Schwierigkeit der Farbenablesung. Diese Schwierigkeit konnte durch Verwendung des Stufenphotometers von Zeiss beseitigt werden. Ein zweiter Nachteil besteht aber darin, daß

[1]) Boll. Soc. ital. Biol. sper. 9, 809 (1934).

nach der Veraschung mit Hilfe des Säuregemisches nicht immer die gleiche Säuremenge zurückbleibt, was dann die Farbentwicklung beeinflußt. Diese Fehlerquellen suchte C. Bomskov[1]) dadurch zu beseitigen, daß er die Veraschungsflüssigkeit zuerst verdünnt, darauf mit konz. Ammoniak neutralisiert und dann eine H_2SO_4-haltige Ammoniummolybdatlösung zusetzt.

Erforderliche Lösungen:

1. 10 n-Schwefelsäure (450 *ccm* konz. Schwefelsäure zu 1300 *ccm* Wasser).

2. Molybdatlösung II, 2,5%ige Ammoniummolybdatlösung in 3 n-Schwefelsäure (25 *g* Ammoniummolybdat, 300 *ccm* 10 n-Schwefelsäure auf 1 *l* Wasser).

3. Molybdatlösung I, 2,5%ige Ammoniummolybdatlösung in 5 n-Schwefelsäure (25 *g* Ammoniummolybdat, 500 *ccm* 10 n-Schwefelsäure auf 1 *l* Wasser).

4. Standard-Phosphatlösung 1/15 m-Lösung von primärem Kaliumphosphat (Kahlbaum). 10 *ccm* dieser Lösung werden auf 1000 *ccm* aufgefüllt, 1 *ccm* dieser Lösung entspricht dann 0,0206 *mg* Phosphor.

5. Aminonaphtholsulfosäure, 0,25%ige Lösung.

Reinigung der käuflichen Aminonaphtholsulfosäure: Die 1.2,4-Aminonaphtholsulfosäure dient als Entwickler und ist unter dem Namen Eikonogen (Agfa) bekannt. Man erhitzt 1 *l* Wasser auf 90°, löst darin 150 *g* Natriumbisulfit, 10 *g* krystallisiertes Natriumsulfit und gibt unter Umschütteln 15 *g* Eikonogen hinzu. Die heiße Lösung wird durch einen Faltenfilter filtriert, unter der Wasserleitung abgekühlt und mit 10 *ccm* konz. Salzsäure versetzt. Der ausfallende Niederschlag (wenn kein Niederschlag erscheint, mit dem Glasstab reiben) wird auf der Nutsche abgesaugt, mit 300 *ccm* kaltem Wasser, dann mit Alkohol (95%ig) gewaschen und im Dunkeln zum Trocknen aufbewahrt.

Darstellung der 0,25%igen Aminonaphtholsulfosäurelösung: 0,5 *g* des lufttrocknen, schneeweißen Pulvers werden in 195 *ccm* 15%iger Natriumbisulfitlösung (Lösung vor Gebrauch 2–3 Tage stehen lassen, dann filtrieren) suspendiert und mit 5 *ccm* 20%iger Natriumbisulfitlösung versetzt (200 *g* Natriumbisulfit, krystallisiert, in 380 *ccm* Wasser gelöst). Sollte die Sulfosäure nicht vollkommen in Lösung gehen, setzt man bis zur völligen Lösung tropfenweise Natriumsulfitlösung hinzu. Die fertige Lösung wird filtriert und in einer braunen Flasche verschlossen aufbewahrt. Die Lösung ist vollkommen klar und ganz schwach gelblich gefärbt. Die Lösung muß alle 2—3 Tage frisch bereitet werden.

I. Blutentnahme und Enteiweißung. 10—12 *ccm* Blut, durch Venenpunktion oder beim Kaninchen durch Herzpunktion gewonnen, läßt man unter starkem Schütteln in ein Glas mit etwa 20 *mg* Natriumoxalat fließen. 10 *ccm* dieses Oxalatbluts werden langsam unter dauerndem Schütteln zu 40 *ccm* 7%iger Trichloressigsäure gegeben; das Gemisch wird im Eisschrank aufbewahrt. Nach 15—30 Minuten wird durch ein

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **210**, 67 (1932).

trockenes Filter filtriert und das klare Filtrat nach folgenden Methoden verarbeitet:

II. Bestimmung des anorganischen Phosphats: 10 *ccm* des Trichloressigsäurefiltrats werden in einen 25 *ccm*-Meßkolben pipettiert, mit 5 *ccm* der Molybdatlösung II, dann mit 1 *ccm* der Aminonaphtholsulfosäurelösung versetzt und bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Der Kolben wird im Wasserbad bei 37° genau 5 Minuten lang erwärmt, in kaltem Wasser abgekühlt. Dann wird die colorimetrische Phosphorbestimmung angeschlossen.

III. Bestimmung des gesamten Phosphats und des gesamtsäurelöslichen Phosphats. 1 *ccm* Oxalatblut, bezw. 2 *ccm* Trichloressigsäurefiltrat werden in je einem 100 *ccm*-Kjeldahlkolben mit 5 *ccm* 10 n-Schwefelsäure versetzt und nach Zusatz einer Glasperle vorsichtig bis zum Auftreten weißer Dämpfe erhitzt. Nun wird tropfenweise konz. Salpetersäure hinzugegeben, wieder erhitzt und dieser Vorgang so oft wiederholt, bis der Kolbeninhalt auch bei dauerndem Erhitzen farblos bleibt. Ist dieser Punkt erreicht, so erhitzt man weiter, um die überschüssige Salpetersäure zu vertreiben bis zum Auftreten rein weißer Dämpfe und spült nach dem Erkalten den Kolbeninhalt vom Oxalatblut in einen 100 *ccm*-Meßkolben, den vom Trichloressigsäurefiltrat in einen 50 *ccm*-Meßkolben. Man gibt zu jedem Kolben 1—2 Tropfen Paranitrophenollösung und so viel konz. Ammoniak, daß die Lösung eben gelb gefärbt ist. Dann gibt man in den Oxalatblut-Kolben 20 *ccm* Molybdatlösung II, 4 *ccm* Aminonaphtholsulfosäurelösung, füllt zur Marke auf und behandelt, wie soeben unter II angegeben. Zum veraschten Filtrat fügt man 10 *ccm* Molybdatlösung II und 2 *ccm* Aminonaphtholsulfosäurelösung und behandelt ebenso.

IV. Hydrolyse der Phosphorsäureester: Die Spaltung der organischen Phosphorsäureester wird in der ursprünglich von Lohmann für den Muskel angegebenen Form ausgeführt. In Reagensgläsern aus Jenaer Glas werden 2 *ccm* 2 n-Salzsäure mit 2 *ccm* des Trichloressigsäurefiltrats versetzt und die Röhrchen vor einem Gebläse zugeschmolzen. Bei Doppelbestimmungen braucht man von jeder Blutprobe mindestens 8 Röhrchen. Die verschiedenen Proben werden dann in einer Wasserbadkanone auf 100° erhitzt und die Röhrchen nach 7, 30, 60 Minuten und 3 Stunden Hydrolysezeit herausgenommen und sofort in kaltes Wasser gestellt. Dann werden die Phosphorbestimmungen angeschlossen. Aus der Differenz zwischen den Werten ergibt sich der Phosphatgehalt der einzelnen Fraktionen. Bei diesem Verfahren fällt das sogenannte Phosphagen in die anorganische Fraktion, da es schon bei Zimmertemperatur zerlegt wird. Die Differenz zwischen dem anorganischen Phosphat und dem 7 Minuten-Hydrolysewert, die sogenannte 7 Minuten-Fraktion, entspricht in der Hauptsache dem Pyrophosphat, die Differenz zwischen dem 7 Minuten-Hydrolysewert und dem 3 Stunden-Hydrolysewert ergibt die Hexosester der Phosphorsäure, während das sogenannte Glycerophosphat sich aus der Differenz zwischen dem 3 Stunden-Hydrolysewert und dem gesamtsäurelöslichen Phosphat des Bluts ergibt.

Als Colorimeter wurde das Stufenphotometer benutzt. Dabei zeigte es sich, daß die benutzten Lösungen im grünen oder roten Spektralgebiet die größte Lichtabsorption hatten. Deshalb wurden für die Messungen das Grünfilter L 2 und das Rotfilter L 1 benutzt. Durch Änderung der Schichtdicke wird erreicht, daß die Ablesungen an der Trommel stets zwischen 10 und 50 fallen.

Ermittlung der Extinktionskoeffizienten für verschiedene Spektralgebiete an Phosphatlösungen bekannter Konzentration: Da bei der Bestimmung des organischen Phosphats, des hydrolysierbaren Phosphats, des gesamten und gesamtsäurelöslichen Phosphats verschieden zusammengesetzte Lösungen vorliegen, muß man die Extinktionskoeffizienten dieser Lösungen mit bekanntem Phosphatgehalt ermitteln.

α) Vergleichslösung für anorganisches Phosphat: In einen 25 *ccm*-Meßkolben füllt man 8 *ccm* 7%ige Trichloressigsäure, 4 *ccm* Standardphosphatlösung, 5 *ccm* Molybdatlösung II und 1 *ccm* Sulfosäurelösung, füllt zur Marke auf, erhitzt 5 Minuten lang im Wasserbad von 37°, kühlt ab und colorimetriert.

β) Vergleichslösung für gesamt- und gesamtsäurelösliches Phosphat: In einem 25 *ccm*-Meßkolben werden 4 *ccm* Standardphosphatlösung mit 5 *ccm* Molybdatlösung II und 1 *ccm* Sulfosäurelösung versetzt und wie oben behandelt.

γ) Vergleichslösung für hydrolysierbares Phosphat: In einem 25 *ccm*-Meßkolben werden 2 *ccm* 2 n-Salzsäure mit 4 *ccm* Standardphosphatlösung, 5 *ccm* Molybdatlösung II und 1 *ccm* Sulfosäurelösung versetzt und wie bekannt behandelt.

c) Eine weitere Mikromethode zur Bestimmung von Phosphatiden in Geweben geben B. Norberg und T. Teorell[1]) an. Diese Autoren gehen von der Tatsache aus, daß bei Fällung in saurer Lösung der ausfallende Eiweißniederschlag die in der Lösung vorhandenen Lipoide fast quantitativ mitreißt. Nach ihrer Methode werden die Phosphatide mit Trichloressigsäure gefällt und mit Alkohol-Äther extrahiert. Der danach in der Fällung noch vorhandene Phosphor kann entweder durch Verbrennung des extrahierten Filters bestimmt oder als Differenz zwischen dem Gesamt-Phosphor und der Summe von gesamtsäurelöslichem Phosphor und Phosphatid-Phosphor berechnet werden. Diese Methode ist technisch einfach und erlaubt, in einer Probe alle Phosphor-Fraktionen gleichzeitig zu bestimmen.

Methodik. 0,1 *g* Organ wird in 1 *ccm* Wasser fein verteilt, in einem Reagensglas mit 2 *ccm* 10%iger Trichloressigsäure gefällt, umgeschüttelt, mit 3 *ccm* Wasser vermischt und 20 Minuten stehen gelassen; dann wird durch ein 7 *ccm*-Faltenfilter filtriert. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Spülen mit 1%iger Trichloressigsäure quantitativ auf das Filter gebracht, das gleichzeitig gewaschen wird. Dann wird der Niederschlag (im

[1]) Biochem. Ztschrft. **264**, 310 (1933).

Trichter liegend) im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Extraktion geschieht in einem Mikroextraktionsapparat (siehe Original) und dauert 6 Stunden. Zur Verbrennung werden 1,5 *ccm* 12,5 n-Schwefelsäure in die Röhre mit dem getrockneten Phosphatidextrakt gegeben. Man erhitzt im Sandbad (300°) bis zur Verkohlung, fügt einige Tropfen konz. Salpetersäure und nach weiteren 30 Minuten einige *ccm* Wasser hinzu. Nach dem vollständigen Verdampfen des Wassers ist die Verbrennung beendet. Dann folgt die colorimetrische Phosphor-Bestimmung nach einer der oben angegebenen Methoden.

In einer späteren Arbeit zur Mikrophosphatidbestimmung im Blute gibt B. Norberg[1]) folgende Abänderungen der früher ausgearbeiteten Methode an. 0,5 *ccm* Blut, Plasma oder Serum werden mit 3 *ccm* Wasser verdünnt, mit 3,5 *ccm* 10%iger Trichloressigsäure unter Umschütteln gefällt und mit 1—2%iger Trichloressigsäurelösung nachgewaschen. Es wird 6—8 Stunden lang mit Alkohol-Chloroform (3 Teile Alkohol und 1 Teil Chloroform) extrahiert. Die eingedampften Extrakte werden mit $H_2SO_4 - HNO_3$ bei 250° verbrannt. An Stelle des absoluten Alkohols kann auch 96%iger verwendet werden.

d) Bei der Untersuchung der Phosphor-Fraktionen in Geweben erwies es sich als notwendig, eine einfache Mikromethode zur Bestimmung der Phosphatide ausfindig zu machen. S. Katsura, T. Hatakeyama und K. Tajima[2]) geben folgendes titrimetrisches Verfahren an.

0,15—0,2 *ccm* vom Blut, das in einem mit gesättigter Natriumcitratlösung ausgespülten Reagensglas aufgefangen wurde, gibt man in einen Erlenmeyerkolben und setzt nacheinander hinzu: die 60fache Menge redestillierten 95%igen Äthylalkohol und die 30fache Menge Äthyläther. Man löst das Koagulum vom Boden und von den Wänden ab, zerkleinert es und läßt ½ Stunde stehen. Dabei wird der Kolben öfters geschüttelt. Dann wird durch ein weiches Filter in einen 100 *ccm*-Kolben filtriert. Der erste Kolben wird zweimal mit etwas Alkohol-Äther (2:1) gewaschen, die Waschflüssigkeit wird filtriert. Der Alkohol-Äther im Kolben wird bei 50° abgedampft und der Rückstand getrocknet. Man setzt etwa 15 *ccm* Petroläther zu, erwärmt leicht und filtriert durch ein entfettetes Filter in einen 25 *ccm*-Meßkolben. Diese Extraktion wiederholt man 2mal und füllt den Meßkolben bis zur Marke auf. Dann fügt man 1 Tropfen dest. Wasser hinzu und schüttelt kräftig um, wodurch sich die Salze im Wasser lösen und der Petroläther klar wird. Nun werden 10 *ccm* Petrolätherextrakt in einen 50 *ccm*-Oxydationskolben gegeben (2), in einen zweiten Kolben gibt man weitere 10 *ccm* und dampft sie bis auf 1 *ccm* ab. Dann setzt man 5 *ccm* reines redestilliertes trockenes Aceton zu, dampft wiederum auf 1 *ccm* ein und fällt die Phosphatide durch an $CaCl_2$ gesättigtes Aceton (1). Nach Ablauf von 1 Stunde wird durch ein entfettetes Filter in einen sauberen Kolben filtriert. Der Kolben, in dem die Phosphatidausfällung vorgenommen wurde, wird noch 2mal mit je 2 *ccm* an $CaCl_2$ gesättigtem Aceton gewaschen. Das Acetonfiltrat wird auf dem Wasserbad abgedampft und

[1]) Biochem. Ztschrft. **269**, 1 (1934). — [2]) Biochem. Ztschrft. **257**, 22 (1933).

getrocknet. Nun setzt man 0,5 *ccm* dest. Wasser und 8 *ccm* Petroläther zu und erwärmt unter Schütteln leicht. Der klare Petroläther wird in einen Kolben gegossen. Dieses Verfahren wiederholt man im ganzen 3mal, dampft den Petroläther ab und trocknet (1). Daneben wird die gleiche Menge des Gemisches einfach in einem Oxydationskolben getrocknet (2). (1) und (2) werden 1½ Stunden lang mit 1 *ccm* Dichromatgemisch (4:1) bei 100 *ccm* oxydiert, mit 20 *ccm* dest. Wasser verdünnt und nach Zusatz von 1 *ccm* Jodkaliumlösung (40 *g/l*) mit 0,04 n-Thiosulfatlösung titriert. Die Titrationsdifferenz zwischen a und b, multipliziert mit 0,4 und dividiert durch 2,82, ergibt die Lecithinmenge in 1 *mg*. Bedeuten a und b die bei den Bestimmungen (1), bezw. (2) jeweils verbrauchten Mengen 0,04 n-Thiosulfatlösung, 0,2 *ccm* die untersuchte Blutmenge und 10 *ccm* den gebrauchten Petrolätherextrakt, so ist

$$\frac{(a-b) \cdot 0{,}4 \cdot 25 \cdot 100}{2{,}82 \cdot 0{,}2 \cdot 10} = (a-b) \cdot 177$$

der Phosphatidgehalt des Blutes in *mg/dl*.

e) Bestimmung der einzelnen Phosphor-Fraktionen der Milch. D. Torrisi[1]) bestimmt in 0,2—0,5 *ccm* Milch nach der Methode von A. Neumann[2]), modifiziert von Flatter[3]), zuerst den Gesamtphosphor. In einem Scheidetrichter von 50 *ccm* Inhalt schüttelt man 10 *ccm* Milch mit 10 *ccm* einer Lösung, die aus 2 *ccm* 30%iger Natronlauge und 100 *ccm* 60%igem Alkohol besteht. Das Gemisch wird 4mal mit je 30 *ccm* Äther ausgeschüttelt, der Äther mit destilliertem Wasser ausgewaschen, mit 10—20 *ccm* n-Salzsäure gefällt, 6 Stunden stehen gelassen, dann filtriert. Das vollständig klare Filtrat enthält den anorganischen und den säurelöslichen organischen Phosphor. Dieser Phosphor wird in 2 *ccm* des Filtrats nach Neumann bestimmt. Zur Bestimmung des anorganischen Phosphors bringt man in ein kleines Zentrifugenglas 2 *ccm* des Filtrats, 1 *ccm* n-Salzsäure, 1 *ccm* 20%iger Ammonchloridlösung, 1 *ccm* Ammonium-Magnesiumchloridmischung und fällt die Phosphorsäure mit konz. Ammoniak. Nach 1 Stunde zentrifugiert man und wäscht das Sediment mit 3%igem Ammoniak aus. Der Rückstand wird in 0,5—1 *ccm* Schwefelsäure gelöst, in ein Reagensglas gegossen, das Zentrifugenglas dann 3mal mit je 2 *ccm* destilliertem Wasser nachgespült und das Spülwasser gleichfalls in das Reagensglas gebracht. Der Phosphor wird nach Neumann bestimmt. Aus der Differenz beider Bestimmungen ergibt sich der organische säurelösliche Phosphor. Die Fällung aus der wäßrigen Schicht enthält das Casein, dessen Phosphorgehalt nach folgender Gleichung berechnet wird: Caseinphosphor = Gesamtphosphor (säurelöslicher Phosphor + Lipoidphosphor).

f) Bestimmung des an Phytin gebundenen Phosphors. Bei der Analyse von Phytinpräparaten ist die wichtigste Aufgabe die Bestimmung ihres Gehaltes an Phosphorsäure und hauptsächlich an

[1]) Boll. Soc. ital. Biol. sper. **9**, 1011 (1934). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **37**, 129 (1902); vergl. diese Ztschrft. **44**, 650 (1905); **49**, 2 (1910). — [3]) Bull. de la soc. de chim. biol. **15**, 607 (1933).

Phytinphosphorsäure. K. Lindenfeld[1]) gibt eine Methode an, mit der er befriedigende Resultate erhielt. Zuerst wird die anorganische Phosphorsäure bestimmt. Die dazu nötigen Reagenzien sind folgende: 1. 10%ige Salpetersäure. 2. 25%ige Lösung von reinem Ammonnitrat (25 *g* in 100 *ccm* Lösung). 3. Sulfatmolybdänreagens nach N. v. Lorenz[2]): 50 *g* Ammoniumsulfat werden in 500 *ccm* Salpetersäure (D 1,36) gelöst. 150 *g* Ammoniummolybdat werden in 400 *ccm* heißen Wassers gelöst und abgekühlt. Diese Lösung wird in dünnem Strahl unter Umrühren zur ammoniumsulfathaltigen Salpetersäure hinzugefügt; das Gemisch wird 2 Tage lang stehen gelassen. Dann filtriert man in eine braune Flasche ab, die man an einem dunklen kühlen Ort aufbewahrt. 4. 2%ige Lösung von reinem Ammonnitrat, mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert. 5. 95%iger Alkohol, neutral und ohne Rückstand verdampfbar. 6. Aceton „pro analysi", neutral, ohne Rückstand, frei von Aldehyd und Wasser (entwässertes Kupfersulfat, mit Aceton geschüttelt, soll keine blaue Färbung annehmen).

Ausführung der Bestimmung. Zu 0,1—0,3 *g* Substanz, die in 3 *ccm* 10%iger Salpetersäure gelöst sind, fügt man hinzu: 20 *ccm* 25%ige NH_4NO_3-Lösung, 11 *ccm* Wasser, 6 *ccm* frisch filtriertes Sulfatmolybdänreagens und mischt alles $^1/_2$ Minute lang durch. Falls die Lösung der Substanz in Salpetersäure trübe ist, verdünnt man sie mit 5 *ccm* 25%iger NH_4NO_3-Lösung und filtriert. Mit den übrigen 15 *ccm* derselben Lösung und 11 *ccm* Wasser werden Gefäß und Filter gewaschen. Nach 3 bis 4 Stunden wird der Ammoniumphosphormolybdänniederschlag abfiltriert, mit 2%iger NH_4NO_3-Lösung dann 2—3mal mit 95%igem Alkohol, 3 bis 4 mal mit Aceton gewaschen, $^1/_2$ Stunde in einem evakuierten Exsiccator ohne Trocknungsmittel getrocknet und genau gewogen. Die Menge der Phosphorsäure, als Phosphor berechnet, wird durch Multiplizieren des Gewichtes des phosphormolybdänsauren Ammons mit 0,01525 gefunden. Die an das Phytin gebundene Phosphorsäure wird nach der Methode von **W. Heubner und H. Stadler**[3]) bestimmt[4]).

g) Bestimmung des Phosphors in Glycerophosphaten. A. Ionesco-Matiu und A. Popesco[5]) bestimmen die Phosphate und Glycerophosphate in der Weise, daß die Phosphate bezw. Glycerophosphate, als Quecksilbersalze gefällt werden. Im Niederschlag wird das Quecksilber quantitativ bestimmt. In einem Zentrifugenglas werden 0,5—1 *ccm* der zu untersuchenden Lösung mit dem gleichen Volumen 33%iger Natriumsulfatlösung und 5—10 *ccm* 1%iger Mercuronitratlösung gemischt und 5 Minuten stehen gelassen. Dann wird 3mal mit Wasser gewaschen und abzentrifugiert. Zum Niederschlag werden 5—20 *ccm* eines Gemisches von 1 Teil konz. Salpetersäure und 2 Teilen konz. Schwefelsäure hinzu-

[1]) Biochem. Ztschrft. **257**, 8 (1933). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **46**, 193 (1907). — [3]) Biochem. Ztschrft. **64**, 422 (1914); vergl. diese Ztschrft. **58**, 191 (1919). — [4]) Über die Bestimmung und die Mengen des Phytins in verschiedenen Nahrungsmitteln vergl. die inzwischen erschienene Abhandlung von R. A. Mc Cance und E. M. Widdowson, Biochemical Journ. **29**, 2694 (1935). — [5]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **16**, 471 (1932).

gefügt. Dann wird so lange erwärmt, bis sich der Niederschlag vollkommen auflöst. Die Lösung füllt man auf 100 *ccm* auf, fügt ein paar Tropfen 2%ige $KMnO_4$-Lösung zur Befreiung von nitrosen Gasen und 12 Tropfen 10%iger Nitroprussidnatriumlösung hinzu und titriert mit 0,1 n-NaCl-Lösung bis zum Verschwinden der Trübung.

h) Bestimmung des Phosphors im Casein. Ruth E. L. Berggren[1]) verwendet die colorimetrische Methode von C. H. Fiske und Y. Subbarow[2]) zur Phosphor-Bestimmung in Casein. In einen 100 *ccm*-Meßkolben gibt man 1,5 *g* Casein, fügt 30 *ccm* 0,1 n-Natronlauge zu und füllt bis zur Marke auf. 1 *ccm* dieser Lösung wird in eine Platinschale gebracht, auf dem Dampfbad zur Trockne eingeengt und über einem Mikrobrenner bis zur schwachen Rotglut erhitzt. Zum Rückstand werden ein paar Tropfen einer gesättigten Lösung von $Mg(NO_3)_2$ gegeben. Darauf wird wieder zur Trockne eingeengt, zuerst bis zur schwachen Rotglut, dann stärker erhitzt, bis sich keine braunen Dämpfe mehr entwickeln und der Rückstand ganz weiß wird. Zur Entfernung des Nitrits gibt man einen Tropfen konz. Salzsäure sowie 2 *ccm* Wasser zu, erwärmt und gießt in einen 25 *ccm*-Meßkolben über. Der Rückstand wird mit einem Tropfen konz. Salzsäure übergossen und erwärmt, bis er sich ganz löst und bis die überschüssige Säure verjagt ist. Die Schale wird 2mal mit je 2 *ccm* warmem Wasser ausgespült und das Spülwasser in den 25 *ccm*-Meßkolben geschüttet. Dann wird die Phosphor-Bestimmung nach C. H. Fiske und Y. Subbarow[2]) gemacht. I. Abelin.

[1]) Journ. of Biol. Chem. **95**, 461 (1932). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **66**, 375 (1925); vergl. diese Ztschrft. **85**, 110 (1931).

Colorimetrische Eisenbestimmung mit Rhodaniden.

Von

K. Steinhäuser und H. Ginsberg.

[Eingegangen am 25. Januar 1936.]

Bei der colorimetrischen Eisenbestimmung machte es sich schon von jeher als sehr störend bemerkbar, daß die rote Farbe des Eisenrhodanids mehr oder weniger rasch verblaßte, und zwar einerlei, ob man direkt in den Analysenlösungen oder auch in Ätherauszügen zu colorimetrieren versuchte. Infolge der Bedeutung, welche der colorimetrischen Eisenbestimmung in der analytischen Chemie zukommt, hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Unbeständigkeit der Eisenrhodanidfarbe zu beseitigen, oder den Einfluß der Unbeständigkeit zu umgehen, bisher jedoch immer ohne Erfolg. Im folgenden soll zunächst aus der Fülle der Arbeiten auf diesem Gebiet nur auf einige Literaturstellen näher eingegangen werden.

Berl-Lunge[1]) schlägt einen Ätherauszug vor, weil in wäßriger Lösung meistens eine schmutzig gelbrote Farbe entsteht. Wegen des Nachdunkelns der Farbe im Ätherauszug muß jedoch das Ausschütteln sehr rasch vorgenommen werden und das Vergleichen darf erst nach „einigen Stunden" erfolgen. Andere Bearbeiter[2]) dieser Frage fordern sogar ein 24stündiges Stehenlassen der Lösung, wobei die Differenz der Schichthöhen zwischen Analysen- und Vergleichslösung während des Colorimetrierens nicht mehr als $\pm 1\ mm$ betragen darf. Weiter wird angegeben[3]), daß durch viel Wasser die hydrolytische Spaltung des Eisenrhodanids vergrößert wird und beim Zusatz von Säuren, welche diese Spaltung verhindern sollen, die Farbe verblaßt. Da außerdem die wäßrige Lösung infolge der Einwirkung des Lichtes mehr oder weniger entfärbt wird, empfiehlt man, die Colorimetrie nur bei gedämpftem Tageslicht vorzunehmen und ein längeres Stehenlassen zu vermeiden.

G. Krüss[4]) geht aus diesen Gründen sogar so weit, daß er diese Reaktion zur quantitativen Eisenbestimmung überhaupt verwirft. Er begründet das damit, daß erst dann, wenn auf 1 Mol. $FeCl_3$ 12 Mol. Rhodan-

[1]) Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 8. Aufl., II, S. 646 (1932). — [2]) W. Scholz, vergl. diese Ztschrft. **96**, 378 (1934). — [3]) J. F. Sacher, vergl. diese Ztschrft. **93**, 230 (1933). — [4]) Colorimetrie und quantitative Spektralanalyse, S. 226 (1909).

salz kommen, das Absorptionsmaximum erreicht wird. Infolge der leichten Zersetzlichkeit des Eisenrhodanids durch Wasser, Säuren oder Salze, erhält man außerordentliche Schwankungen. Vor allem muß man ja beim Colorimetrieren infolge der tiefroten Farbe des Rhodanids immer in großer Verdünnung arbeiten.

M. Bendig und H. Hirschmüller[1]) zitieren die Arbeit von H. N. Stokes und J. R. Cain[2]), nach welcher die sehr beträchtliche „Alterung" durch Dissoziation durch genaues Einhalten der Arbeitsbedingungen ausgeglichen werden soll. Ferner wird dort angegeben, daß diese Alterung durch Zusatz von Persulfat weitgehend verhindert werden kann.

Von A. v. Hedenström und E. Kunau[3]) werden diese Literaturangaben zum Teil nachgeprüft und in umfangreichen Tabellen die Salze und Säuren zusammengestellt, welche die Farbe mehr oder weniger stark beeinflussen. Dort ist auch ein sehr eingehendes Literaturverzeichnis zu finden.

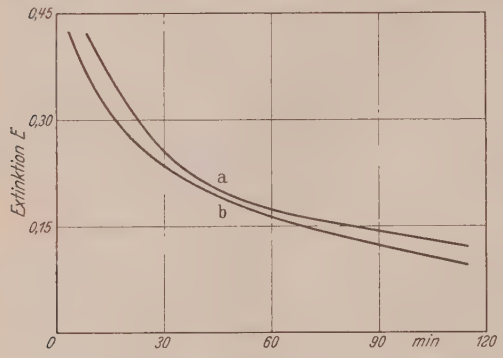


Abb. 22.

Da für die Bestimmung des Eisengehaltes in Tonerde nur das colorimetrische Verfahren in Frage kommt und dabei aus den angeführten Gründen immer wieder größere Analysendifferenzen auftraten, sollte die ganze Frage einmal mit Hilfe des Pulfrich-Photometers[4]) der Firma Zeiss studiert werden, weil mit diesem Instrument bereits besonders günstige Ergebnisse erzielt worden sind, so z. B. von H. Pinsl[5]) bei der Bestimmung von Si im Aluminium, von O. Keune[6]) bei der Bestimmung von Mo in Stahl und Eisen und von H. Ginsberg[7]) bei der Bestimmung von Ti.

Bei der Nachprüfung konnten wir zunächst die Angaben aus der Literatur bestätigen, daß die Farbe sich mehr oder weniger rasch unter dem Einfluß der verschiedensten Reagenzien und auch mit der Zeit ändert. Diese Änderung trat auch in reinen Ätherauszügen auf. Das Kurvenbild (Abb. 22) erläutert unsere Befunde.

---

[1]) Diese Ztschrft. **92**, 5 (1933). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **29**, 409 (1907); vergl. diese Ztschrft. **58**, 224 (1919). — [3]) Diese Ztschrft. **91**, 17 (1933). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 195 (1933). — [5]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **8**, 97, 107 (1934/35); Ztschrft. f. Metallkunde **27**, 107 (1935). — [6]) Techn. Mitteilungen Krupp, Nov. 1935. — [7]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **226**, 57 (1936).

Gemessen wurde die Extinktion in dem einen Fall (Kurve a) mit dem Farbfilter S 47 (Filterschwerpunkt 470 *mμ*, blau) und der Schichtlänge 0,25 *cm* und im anderen Fall (Kurve b) mit dem Filter S 50 (Filterschwerpunkt 500 *mμ*, grün) und der Schichtlänge 3 *cm*. Die Lösung a hatte die Konzentration 7 *mg* Fe_2O_3/100 *ccm* und war im Gegensatz zur Lösung b, welche 0.157 *mg* Fe_2O_3 in 100 *ccm* enthielt, mit Äther ausgeschüttelt.

Man erkennt, daß in beiden Fällen ein Abfall eintritt, der besonders in der ersten Zeit stark ist. Alle Autoren, welche vor dem Colorimetrieren eine längere Wartezeit empfehlen, haben also hierzu eine gewisse Berechtigung. Es erscheint nämlich vor allem bei Serienanalysen unmöglich, die Vergleichslösung und die Analysenlösung so gleichmäßig anzusetzen, daß bis zum Messen kein zeitlicher Unterschied, von der Herstellung der Eisenrhodanidfarbe an gerechnet, entsteht.

Aus diesen Gründen haben wir nach Möglichkeiten gesucht, in irgend einer Weise das Abklingen der Farbe zu verhindern. Nach zahlreichen erfolglosen Versuchen, bei welchen die verschiedensten Zusätze angewendet wurden, welche einen Einfluß auf die Beständigkeit des Komplexes hätten haben können, hatten wir schließlich dadurch Erfolg, daß das Eisenrhodanid mit SO_2haltigem Äther ausgeschüttelt wurde. Unter diesen Umständen bleibt die Farbe tagelang konstant, so daß jetzt unbedenklich die Eisencolorimetrie mittels Rhodanids auch zu Serienanalysen verwendet werden kann.

Gearbeitet wurde in folgender Weise: Zunächst werden 200 *ccm* Äther mit SO_2 in der Kälte gesättigt[1]). (20 Minuten einleiten.) Die schwefelsaure Analysenlösung wird entweder durch Aufschließen mit Bisulfat oder durch Abrauchen mit Schwefelsäure erhalten; 50 *ccm* von ihr dürfen 0,01—0.25 *mg* Fe_2O_3 enthalten. 50 *ccm* der Analysenlösung werden mit 5 *ccm* konz. Salzsäure versetzt, ferner mit 10 *ccm* 50%iger KCNS-Lösung und 25 *ccm* Alkohol. Der Alkohol wird deshalb zugesetzt, weil dann das Ausschütteln mit Äther sehr viel rascher beendet ist (3–4mal gegen mehr als 10mal, wenn der Alkohol fehlt). Nun schüttelt man zunächst mit 15 *ccm* Äther und dann anschließend noch 3mal mit je 10 *ccm* Äther, unabhängig von der vorhandenen Eisenmenge, aus. Dem Äther setzt man jedesmal 10% des mit SO_2 gesättigten Äthers zu. Die vereinigten Ätherauszüge werden in einem 50 *ccm*-Kölbchen mit Äther auf 50 *ccm* aufgefüllt. Der Blindversuch, gegen welchen man im Pulfrich-Photometer vergleicht, wird in genau derselben Weise durchgeführt.

Da die verwendeten Glasgefäße durch ein einfaches Ausspülen nicht hinreichend gereinigt werden, ist es erforderlich, alle Gefäße mit einer

[1]) SO_2-haltiger Äther greift die Haut stark an. Gummifinger verwenden!

wäßrigen Lösung, welche Salzsäure, Kaliumrhodanid, Alkohol und Äther enthält, auszuschütteln. Trotzdem wird die Größe des Blindwertes etwas von der Häufigkeit des Ausschüttelns beeinflußt. Aus diesem Grunde werden alle Analysen und der Blindversuch, unabhängig vom Eisengehalt, immer gleich oft ausgeschüttelt. Da sich jedoch die Farbe tagelang konstant hält, kann man, besonders bei Serienanalysen, auf das beständige Mitausschütteln von Blindlösungen verzichten.

Die Abb. 23 gibt die aufgestellte Eichkurve in stark verkleinertem Maßstabe wieder. Sie zeigt einen gradlinigen Verlauf. Die Werte wurden mit einem Grünfilter S 50 mit dem Schwerpunkt bei 500 $m\mu$ ermittelt; dabei wurden 5 mm-Küvetten verwendet. In der Analysenvorschrift wird ein unterer Gehalt von 0,01 *mg* Fe_2O_3/50 *ccm* der Analysenlösung angegeben. Wenn man längere Küvetten verwendet, können naturgemäß noch wesentlich geringere Mengen mit derselben Genauigkeit ermittelt werden. Die in der Vorschrift angegebene obere Grenze von 0,25 *mg* Fe_2O_3/50 *ccm* Alkohol-Äther ergibt sich daraus, daß bei höheren Gehalten durch insgesamt viermaliges Ausschütteln nicht mehr die Gesamteisenmenge aus der Analyse herausgeholt wird, d. h. also, daß dann die Eichkurve nicht mehr gradlinig weiterläuft. Man kann selbstverständlich noch häufiger ausschütteln, erhält jedoch dann eine etwas anders geneigte Eichkurve. Bei Anwendung der Filter S 47 und S 53 betragen die Extinktionswerte nur noch etwa 80% des obigen Wertes, so daß bei der Wellenlänge 500 $m\mu$ das Maximum der Farbkurve angenommen werden kann. Der mittlere Meßfehler beträgt bei den Werten der Tabelle (siehe weiter unten!) $\pm 0{,}005$ *mg* Fe_2O_3. Bei Anwendung von längeren Küvetten könnte der Fehler noch wesentlich (auf etwa $^1/_{10}$) verringert werden, doch genügte für den vorliegenden Fall die angegebene Genauigkeit.

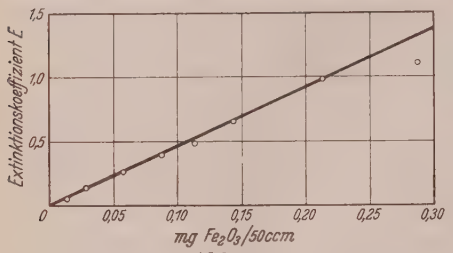


Abb. 23.

In einer Arbeit von A. Thiel und O. Peter[1]) wird angegeben, daß sich mit Hilfe des dreistufigen Colorimeters bei Anwendung des Eisensulfosalicylsäurekomplexes und einer Graulösung noch Eisengehalte von $^1/_{10}$ bis $^1/_{15}$ *mg*/*l* ermitteln lassen. Mit dem Pulfrich-Photometer läßt sich die Genauigkeit noch ein gutes Stück weitertreiben.

Im vorliegenden Fall sind noch 0,2 *mg* $Fe_2O_3 = 0{,}14$ *mg* Fe/*l* mit einer 5 *mm*-Küvette ermittelt worden und bei Anwendung längerer Küvetten wäre es möglich, noch den zehnten Teil zu bestimmen. Die

[1]) Diese Ztschrft. **103**, 161 (1935).

Grenze ist in diesem Fall allein dadurch gegeben, daß es nicht mehr gelingt, beim Ausschütteln mit Alkohol-Äther gegenüber dem Blindversuch noch reproduzierbare Farbunterschiede zu erhalten.

Worauf die Erscheinung beruht, daß durch den SO_2-Zusatz die Rhodanidfarbe beständig wird, läßt sich ohne weiteres nicht angeben. Wir vermuten, daß sich die schweflige Säure an den Äther anlagert und diese Anlagerungsverbindung die Zersetzung des Eisenrhodanides verhindert. Die Lösung riecht schwach nach Mercaptanen. Außerdem ist sehr bemerkenswert, daß der mit SO_2 behandelte Äther, wie bereits erwähnt, die Haut stark angreift.

v. Hedenström und Kunau[1]) geben in der oben erwähnten Arbeit an, welche Salze und Säuren die Eisenrhodanidbildung im Ätherauszug bei gleichzeitiger Anwesenheit der wäßrigen Phase stören, bezw. verhindern können. Sie kommen zu dem Schluß, daß u. a. besonders Phosphate, Flußsäure, Fluoride, Silber- und Quecksilbersalze, Oxalsäure und sämtliche Alkalisalze organischer Säuren stören. Es wurde deshalb auch der Einfluß einiger dieser Zusätze auf das Ausschütteln mit SO_2-haltigem Äther studiert.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt, welche mit SO_2-haltigem Äther erhalten wurden.

Zusatz	Gefundene Menge Fe_2O_3 *mg*	Theoretische Menge *mg*
Dinatriumphosphat	0,05	
Natriumfluorid	0,038	
Natriumacetat	0,04	
Oxalsäure	0,044	
Natriumoxalat: Sofort gemessen	0,096	
Nach 4 Stunden	0,059	
„ 6 „	0,080	0,044
„ 24 „	0,060	
Weinsäure	0,096	
Citronensäure	0,076	
Natriumtartrat: Sofort gemessen	0,086	
Nach 4 Stunden	0,70	
Natriumcitrat: Sofort gemessen	0,52	
Nach 4 Stunden	0,035	

Alle diese Säuren und Salze wurden als 0,1 n-Lösungen zugesetzt, und zwar jedesmal 5 *ccm*. Bei den ersten vier Stoffen tritt also (bei der

[1]) a. a. O.

oben angegebenen Meßgenauigkeit, welche bei diesem Arbeiten nicht weiter erhöht wurde) kein störender Einfluß auf. In allen anderen Fällen traten auch während des Messens Farbänderungen auf, d. h. es war eine Verstärkung der Farbe festzustellen. So wurden z. B. in einem Fall beim Natriumtartrat zunächst 0,074 *mg* gefunden und nach 9 Minuten 0,088 *mg*. Man hat den Eindruck, daß die Änderung immer dann eintritt, wenn die betreffenden Säuren oder Salze in dem Alkohol-Äthergemisch bis zu einem gewissen Grad löslich sind. Es dürfen demnach die in der Tabelle angeführten organischen Säuren und Salze vor dem Ausschütteln mit Alkohol-Äther nicht in der Analyse vorhanden sein.

Zusammenfassung.

1. Es konnten die Bedingungen ermittelt werden, unter welchen der Eisenrhodanidkomplex beständig wird. Dies ist der Fall, wenn man das Eisen aus der Analyse mit SO_2-haltigem Äther ausschüttelt.

2. Es wurden mit Hilfe des Pulfrich-Photometers besonders hohe Meßgenauigkeiten erzielt.

3. Es wurde festgestellt, daß eine Anzahl organische Salze die Stärke der Eisenrhodanidfarbe mehr oder weniger stark beeinflußt, diese Salze also nicht in der Analyse vorhanden sein dürfen.

Chem.-techn. Versuchslaboratorium der Vereinigten Aluminiumwerke, Lautawerk.

Die Theorie des Titrierfehlers.

Von

S. Kilpi.

[Eingegangen am 18. Januar 1936.]

Einleitung.

Indem alle methodischen Fehler, wie die Einteilungs-, Ablese- und Nachlauffehler sowie auch der Tropfenfehler als wegeliminiert angenommen werden, wird als Titrierfehler gewöhnlich diejenige Abweichung betrachtet, die dadurch verursacht wird, daß der angewendete Indikator nicht genau am Äquivalenzpunkt, sondern etwas früher oder etwas später umschlägt.

A. Noyes[1]) und N. Bjerrum[2]) haben diesen Fehler in der Neutralisationsanalyse theoretisch behandelt und Gleichungen zu seiner Berechnung entwickelt.

Zu dem genannten Indikatorenfehler steht in naher Beziehung der Fehler, der durch die Ungenauigkeit der Endpunktsbestimmung verursacht

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **32**, 829 (1910); vergl. diese Ztschrft. **63**, 299 (1923). — [2]) Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen, S. 69 (1914); diese Ztschrft. **56**, 13, 81 (1917).

wird. P. S. Roller[1]) hat Gleichungen zur Berechnung dieses Fehlers entwickelt. Die entwickelten Gleichungen gelten exakt jedoch nur am Äquivalenzpunkt. Bei größerer Entfernung des Titrationsendpunktes von dem Äquivalenzpunkt geben die Gleichungen den Fehler zu klein an.

Gleichungen zur Berechnung der beiden oben genannten Fehler lassen sich einheitlich und exakt entwickeln, indem von der Pufferkapazität der Lösung ausgegangen wird. Der letztgenannte Fehler kann so an einem beliebigen Umschlagspunkt berechnet werden. Weil die sich ergebenden Gleichungen zur praktischen Anwendung geeignet sind, seien sie in folgenden dargestellt.

Die entwickelten Gleichungen wurden auch der Fällungs- und Komplexbildungsanalyse angepaßt.

Der Titrierfehler in der Neutralisationsanalyse beim Titrieren mit einer starken Base, bezw. Säure.

Der Titrierfehler ist abhängig von dem Unterschied des Titrierexponenten p_T des Umschlagspunktes von dem Wasserstoffexponenten $p_H^{(e)}$ des Äquivalenzpunktes und von der bezüglichen Pufferkapazität der Lösung. In Äquivalenten pro Liter ist der Fehler:

$$F_e = \int_{p_H^{(e)}}^{p_T} P \, dp_H. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Mit P wird die bezügliche Pufferkapazität $d[B]/dp_H$ bezeichnet, indem [B] beim Titrieren mit einer Base die zugesetzte Menge der Base in Äquivalenten pro Liter Lösung bedeutet. Derselbe Ausdruck gibt auch beim Titrieren mit einer Säure die Pufferkapazität, weil

$$d[S]/dp_{OH} = d[B]/dp_H \text{ ist.}$$

Beim Titrieren mit einer Base ist der Fehler in bezug auf die zu titrierende Säure positiv, wenn $p_T > p_H^{(e)}$, und negativ, wenn $p_T < p_H^{(e)}$ ist. Beim Berechnen des Wertes von F_e durch Integration von $P dp_H$ muß bei größerer Abweichung $\Delta p_T = p_T - p_H^{(e)}$ die Veränderung von P beim Entfernen vom Äquivalenzpunkt berücksichtigt werden.

Es sei sogleich der allgemeine Fall der Titration eines Säuregemisches mit einer starken Base an einem beliebig ausgewählten Äquivalenzpunkt behandelt.

Die in dem Gemisch befindlichen Säuren seien

$$HA_1, HA_2 \ldots, HA_n$$

und die klassischen[2]) Dissoziationskonstanten derselben $K_1 > K_2 > \ldots > K_n$.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **54**, 3485 (1932); vergl. diese Ztschrft. **96**, 120 (1934). — [2]) Vergl. S. Kilpi Ztschrft. f. physik. Chem. A **173**, 223 (1935). Die Klammerausdrücke [H'], [OH'] usw. bezeichnen im folgenden die Konzentrationen und nicht die Aktivitäten der bezüglichen Ionenarten.

Weil:

$$P\,dp_H = \frac{d\,[B]}{d\,p_H}\,.\,d\,p_H = d\,[B], \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

berechnet sich der in Äquivalenten pro Liter Lösung ausgedrückte Fehler am einfachsten aus der Differentialgleichung:

$$d\,[B] = d\,[B^{\cdot}] = d\,[OH'] - d\,[H^{\cdot}] - \sum_1^n d\,[HA_n] \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

durch Integrieren vom Äquivalenzpunkt bis Titrationsendpunkt. Man bekommt:

$$F_e = -\sum_1^n [HA_n]_T + \sum_1^n [HA_n]_e + [H^{\cdot}]_e - T_H + T_{OH} - [OH']_e, \quad \ldots (4)$$

wenn mit T_H bezw. T_{OH} die Wasserstoff-, bezw. Hydroxylionenkonzentration am Titrationsendpunkt bezeichnet wird.

Wegen der Elektroneutralität gilt:

$$[H^{\cdot}] + [B] = [OH'] + \sum_1^n [A_n'], \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

weil [B] mit Annahme der vollständigen Dissoziation der starken Base und ihrer Salze gleich der Kationenkonzentration der Base ist. Wenn mit c_n die stöchiometrische Konzentration der Säure HA_n bezeichnet wird:

$$c_n = [HA_n] + [A_n'], \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

ergibt sich aus der Gleichung (5) für einen ausgewählten Äquivalenzpunkt, welcher mit ν bezeichnet sei:

$$[H^{\cdot}] + \sum_1^{\nu} c_n = [OH'] + \sum_1^{\nu} (c_n - [HA_n]) + \sum_{\nu+1}^n [A_n'] \quad \ldots \quad (7)$$

oder:

$$[H^{\cdot}] - [OH'] + \sum_1^{\nu} [HA_n] - \sum_{\nu+1}^n [A_n'] = 0. \quad \ldots\ldots \quad (8)$$

Aus (4) eliminieren sich deshalb die Terme weg, welche sich auf den Äquivalenzpunkt beziehen. Denn mit Berücksichtigung der Gleichungen (6), (8) und der Dissoziationsgleichung:

$$[H^{\cdot}][A_n']/[HA_n] = K_n \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

bekommt man für die Berechnung des Fehlers am νten Äquivalenzpunkt die Gleichung:

$$F_e = -\sum_1^{\nu} [HA_n]_T - T_H + \sum_{\nu+1}^n [A_n']_T + T_{OH} \quad \ldots\ldots \quad (4')$$

$$= -\sum_1^{\nu} \frac{T_H\,c_n}{K_n + T_H} - T_H + \sum_{\nu+1}^n \frac{K_n\,c_n}{T_H + K_n} + T_{OH},$$

in welche Gleichung außer der Wasserstoff-Ionenkonzentration T_H des Umschlagspunktes nur die Dissoziationskonstanten und die Konzentrationen der Säuren eingehen. Die Gleichung (4') gilt auch in Gegenwart

von schwachen Basen in der Lösung, wobei als Säuredissoziationskonstante die Hydrolysenkonstante des Salzes der Base, K_w/K_{BOH}, zu schreiben ist[1]).

Die ersten Terme bis $-T_H$ sind vor dem Umschlagspunkt, auf der sauren Seite, maßgebend für den Titrierfehler, während auf der alkalischen Seite die letzten Terme für den Fehler maßgebend sind.

In Prozenten der zu titrierenden Säure ist der Fehler auf der sauren Seite nur wenig von der Konzentration abhängig, während er auf der alkalischen Seite mit der Konzentration abnimmt.

Beim Titrieren von schwachen Basen mit starken Säuren gelten analoge Gleichungen. Nur ist $[OH']$ statt $[H']$ und umgekehrt zu schreiben und die Konstanten bezeichnen die Dissoziationskonstanten der Basen, bezw. in der Verdrängungstitration der Salze von schwachen Säuren die entsprechenden Hydrolysenkonstanten.

Es sei die allgemeine Gleichung (4') einigen Einzelfällen angepaßt.

In bezug auf die Titration einer starken Säure mit einer starken Base vereinfacht sich die Gleichung (4') zu:

$$F_e = -T_H + T_{OH}. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

Beim Titrieren einer schwachen Säure mit einer starken Base ergibt sich für die Berechnung des Fehlers die Gleichung[2]):

$$F_e = -\frac{T_H \cdot c}{K_{HA} + T_H} - T_H + T_{OH}. \quad \ldots\ldots \quad (11)$$

Für die Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure lautet die Gleichung:

$$F_e = -\frac{T_{OH} \cdot c}{K_{BOH} + T_{OH}} - T_{OH} + T_H. \quad \ldots\ldots \quad (12)$$

Für die Verdrängungstitration einer schwachen Base aus ihrem Salz wird aus der Gleichung (11), wenn in ihr $K_w K_{BOH}$ statt K_{HA} geschrieben wird, die Gleichung:

$$F_e = -\frac{K_{BOH} \cdot c}{T_{OH} + K_{BOH}} - T_H + T_{OH} \quad \ldots\ldots \quad (13)$$

erhalten. Vor dem Äquivalenzpunkt sind T_H und T_{OH} klein im Vergleich mit dem ersten Term. Deshalb ist der Fehler in Prozenten vor dem Äquivalenzpunkt beim unveränderten Umschlagspunkt T_{OH} konstant, unabhängig von der Konzentration.

Als Beispiel kann die Verdrängungstitration von Ammoniak in wäßrig-alkoholischer Lösung angeführt werden, für welche die entsprechenden Messungen vorliegen[3]). Wegen der geringen Dissoziationsfähigkeit von

[1]) S. Kilpi, a. a. O., S. 234. — [2]) Vergl. A. A. Noyes, a. a. O., S. 830 und N. Bjerrum, a. a. O., S. 76 u. ff. — [3]) S. Kilpi, Ztschrft. f. physik. Chem. 80, 165, 168 u. ff. (1912); 86, 669 (1914).

Ammoniak in alkoholischer Lösung tritt der Farbenumschlag von Phenolphthalein beim Zusetzen von Natriumhydroxyd erst ein, nachdem ungefähr die ganze Ammoniakmenge aus dem Ammoniumsalz in Freiheit gesetzt worden ist. In den a. a. O. angegebenen Titrationen tritt der Farbenumschlag ein wenig vor dem Äquivalenzpunkt ein. Die Ammoniumsalzmenge der Analysensubstanz stand nach den Messungen dem oben Gesagten entsprechend in einer linearen Beziehung zu der am Farbenumschlagspunkt zugefügten Natriumhydroxydmenge X:

$$A = X + b_1 X, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

indem b_1 konstant war. Für b_1 bekam man theoretisch die Beziehung:

$$b_1 = K_2/[OH'], \quad \ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

wobei K_2 die scheinbare Dissoziationskonstante von Ammoniak bezeichnet. Aus (14) und (15) ergibt sich der Gleichung (13) entsprechend:

$$X - A = -\frac{b_1 A}{1 + b_1} = -\frac{K_2 A}{[OH'] + K_2}, \quad \ldots\ldots \quad (16)$$

weshalb der Fehler in Prozenten gleich $-100\, b_1/(1 + b_1)$, also konstant, unabhängig von der Konzentration ist.

In bezug auf ein Gemisch von zwei Säuren geht die Gleichung (4') in der Nähe des ersten Äquivalenzpunktes in die Gleichung:

$$F_e = -\frac{T_H \cdot c_1}{K_1 + T_H} + \frac{K_2 \cdot c_2}{T_H + K_2} - T_H + T_{OH} \quad \ldots \quad (17)$$

über. Im Fall der Titration einer zweibasischen Säure bis zum ersten Äquivalenzpunkt ist der Fehler in Prozenten demnach mit der einfachen Gleichung:

$$F = \left(-\frac{T_H}{K_1 + T_H} + \frac{K_2}{T_H + K_2}\right) 100 \quad \ldots\ldots \quad (18)$$
$$\sim \left(-\frac{T_H}{K_1} + \frac{K_2}{T_H}\right) 100$$

zu berechnen. T_H und T_{OH} sind neben den anderen Termen der Gleichung (17) zu vernachlässigen, wenn[1]):

$$\begin{array}{l} c \gg K_1 \\ K_2\, c \gg K_w \end{array} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (19)$$

Nach (18) ist der Fehler gleich Null bei:

$$T_H = \sqrt{K_1 K_2}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (20)$$

also am Äquivalenzpunkt.

Als Beispiel sei die Kohlensäuretitration mit Lauge bis zum Natriumbicarbonat gewählt, für welche I. M. Kolthoff[2]) den Fehler aus den Gleichgewichtsgleichungen berechnet hat.

[1]) S. Kilpi, Ztschrft. f. physik. Chem. A **174**, 442 (1935). — [2]) Die Maßanalyse, 2. Aufl., S. 127 (1930).

Wenn:

$$\begin{cases} K_1 = 3 \cdot 10^{-7} \\ K_2 = 6 \cdot 10^{-11} \end{cases}$$

angenommen werden, ergibt sich nach (18) bei $p_T = 8$ oder $T_H = 10^{-8}$ für den Fehler in Prozenten:

$$F = \left(-\frac{10^{-8}}{3{,}0 \cdot 10^{-7}} + \frac{6 \cdot 10^{-11}}{10^{-8}} \right) 100 = -3{,}33 + 0{,}60 = -2{,}73$$

gegen den Wert —2,8 nach Kolthoff.

Für den Titrationsendpunkt $p_T = 8{,}7$ oder $T_H = 2 \cdot 10^{-9}$ wird erhalten:

$$F = \left(-\frac{2 \cdot 10^{-9}}{3 \cdot 10^{-7}} + \frac{6 \cdot 10^{-11}}{2{,}06 \cdot 10^{-9}} \right) 100 = -0{,}67 + 3{,}00 = +2{,}33,$$

während der Fehler nach der Berechnung von Kolthoff gleich — 2,4 ist.

Die Gleichung (17) eignet sich auch zum Berechnen des Fehlers, welchen eine in der Lösung befindliche kleine Menge einer schwachen Säure wie Kohlensäure verursacht. Beim Titrieren von starken Säuren ist dabei der erste Term zu vernachlässigen.

Die im vorigen behandelten systematischen Fehler können mit Hilfe der angegebenen Gleichungen korrigiert werden, wenn der Titrationsendpunkt genügend genau getroffen wird.

Die Titrationsgenauigkeit.

Außer dem im vorigen behandelten Fehler wird ein Titrierfehler dadurch verursacht, daß der Endpunkt der Titration nicht scharf bestimmt wird. Wenn die Genauigkeit der Endpunktsbestimmung mit $\pm \Delta p_H$ bezeichnet wird, ist der fragliche Fehler in Äquivalenten je Liter Lösung gleich $\pm P \Delta p_H$. Es ist dabei für P der Wert der Pufferkapazität am bezüglichen Punkt ohne weiteres einzusetzen. Den Wert P gibt die Gleichung von D. D. van Slyke[1]):

$$P = 2{,}3 \left| \sum_1^n \frac{K_n [H^+] c_n}{(K_n + [H^+])^2} + [H^+] + [OH^-] \right| . \quad . \quad . \quad (21)$$

Am Äquivalenzpunkt sind die Werte $[H^+]_e$ und $[OH^-]_e$ des Äquivalenzpunktes beim Berechnen von P anzuwenden.

In dieser Weise ergibt sich für den Fehler am Äquivalenzpunkt beim Titrieren einer starken Säure mit einer starken Base:

$$F_e = \pm 4{,}6 \, | \, p_H \, | \, K_a . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

Weil am Äquivalenzpunkt einer schwachen Säure und einer starken Base:

$$[H^+]_e = \sqrt{K_w K_{HA}/c}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

[1]) Journ. of Biol. Chem. **52**, 525 (1922).

ist, wird der Fehler beim Titrieren einer schwachen Säure mit einer starken Base durch die Gleichung:

$$F_e = \pm 4{,}6\, \Delta p_H \sqrt{K_w c / K_{HA}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (24)$$

dargestellt.

Beim Titrieren einer zweibasischen Säure bis zum ersten Äquivalenzpunkt, an welchem $[H^{\cdot}] = \sqrt{K_1 K_2}$ ist, ergibt sich für den Fehler der Ausdruck:

$$F_e = \pm 4{,}6\, \Delta p_H\, c \sqrt{K_2 / K_1}. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (25)$$

Auch für andere Einzelfälle sind die Ausdrücke für das Berechnen des Titrationsfehlers aus der allgemeinen Gleichung leicht abzuleiten.

Die letztgenannten Ausdrücke dürfen nur dann angewendet werden, wenn der Wert P innerhalb der Strecke Δp_H als konstant anzunehmen ist.

Die Berechnung der Titrationsgenauigkeit bei einer beliebigen $H^{\cdot}$-Konzentration geschieht in analoger Weise, wenn im obigen Ausdruck für P der bezügliche Wert von $[H^{\cdot}]$ eingesetzt wird.

Titration einer schwachen Säure mit einer schwachen Base und umgekehrt.

Wenn eine einbasische Säure, deren klassische Dissoziationskonstante K_{HA} ist, mit einer einsäurigen Base mit der Dissoziationskonstante gleich K_{BOH} titriert wird, kann die Abhängigkeit der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von der zugesetzten Basenmenge durch[1]):

$$[B] = \left(\frac{K_{HA} \cdot c}{K_{HA} + [H^{\cdot}]} + [OH'] - [H^{\cdot}]\right)\left(\frac{[OH']}{K_{BOH}} + 1\right) \quad \ldots \quad (26)$$

ausgedrückt werden. c ist die stöchiometrische Konzentration der Säure und [B] die der Base. Der Titrierfehler in Äquivalenten pro Liter Lösung ist deshalb in bezug auf die zu titrierende Säure[2]):

$$F_e = \int_{[B]_e}^{[B]} d[B] = [B] - c = -[H^{\cdot}]\left(\frac{c}{K_{HA} + [H^{\cdot}]} + 1\right)$$

$$+ [OH^{\cdot}]\left\{\frac{K_{HA} \cdot c}{K_{BOH}(K_{HA} + [H^{\cdot}])} + \frac{[OH']}{K_{BOH}} + 1\right\} - \frac{K_w}{K_{BOH}} \ldots \quad (27)$$

Der erste Term ist vom Äquivalenzpunkt aus gesehen auf der sauren Seite und der zweite Term auf der alkalischen Seite für den Titrierfehler maßgebend.

---

[1]) E. D. Eastman, Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 332 (1935); S. Kilpi, Ztschrft. f. physik. Chem. A **173**, 429 (1935). — [2]) Die Ableitung des Fehlerausdruckes aus der elementaren Differentialgleichung:

$$d[B] = d[OH^{\cdot}] - d[H^{\cdot}] + d[BOH] - d[HA]$$

ist in diesem Fall komplizierter als die Ableitung von (4) aus der bezüglichen elementaren Differentialgleichung, weil hierbei wegen der unvollständigen Dissoziation der Base beim Integrieren die simultane Differentialgleichung: $d[B] = d[B^{\cdot}] + d[BOH]$ zu berücksichtigen ist.

Wenn die im allgemeinen zu vernachlässigenden Terme weggelassen werden, ergibt sich für die Berechnung des Fehlers die einfache Gleichung:

$$F_e = \left\{ -\frac{[H']}{K_{HA} + [H']} + \frac{[OH'] K_{HA}}{K_{BOH} (K_{HA} + [H'])} \right\} c$$

$$\sim \left\{ -\frac{[H']}{K_{HA}} + \frac{[OH']}{K_{BOH}} \right\} c \quad . \quad . \quad (27')$$

Die Fällungs- und Komplexbildungsanalyse.

Die oben angegebene Methode zur Berechnung des Titrierfehlers läßt sich beliebigen Titrationen anpassen, wenn nur die entsprechenden Reaktionen durch stöchiometrische Gleichgewichtsgleichungen darzustellen sind. Im folgenden wird deren Anwendung auf die Fällungs- und Komplexbildungsanalyse angegeben, welche Anwendung von praktischer Bedeutung ist.

Die Reaktion der Komponenten A und B sei durch die stöchiometrische Gleichung: $m\,A + n\,B \rightleftarrows A_m B_n$ . . . . . (28) dargestellt. Die Titration gelingt um so besser, je vollständiger die Reaktion von links nach rechts verläuft.

In der Fällungstitration kann die Konzentration des Reaktionsproduktes als konstant angenommen werden, unabhängig von der Konzentration der reagierenden Komponenten, weil die Lösung an ihnen gesättigt ist. Das Gleichgewicht wird durch

$$[A]^m [B]^n = K_e \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

dargestellt, in welcher Gleichung nur die Konzentrationen der reagierenden Komponenten vorkommen.

Weil nach (28) 1/n Moleküle von A mit 1/m Moleküle von B reagieren, sei A/n als Äquivalentgewicht für A und B/m als Äquivalentgewicht für B angenommen. Beim Titrieren von A mit B ist dann:

$$d\,E = -n\,d\,[A] + m\,d\,[B] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

wenn mit E die Menge von B in Äquivalenten pro Liter Lösung angegeben wird.

Aus (30) ergeben sich mit Hilfe der Gleichung (29) die der Pufferkapazität der Neutralisationsanalyse entsprechenden Ausdrücke:

$$P_A = d\,E/dp_A = 2{,}3\,n \left\{ [A] + \frac{m^2}{n^2} \frac{\sqrt[n]{K_e}}{[A]^{m/n}} \right\}$$

$$= 2{,}3\,n \left\{ [A] + \frac{m^2}{n^2} [B] \right\} \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

und beim Titrieren von B mit A, in welchem Falle E die zugefügte Menge von A bezeichnet:

$$P_B = d\,E/dp_B = 2{,}3\,m \left\{ \frac{n^2}{m^2} \cdot \frac{\sqrt[m]{K_e}}{[B]^{n/m}} + [B] \right\}$$

$$= 2{,}3\,m \left\{ \frac{n^2}{m^2} \cdot [A] + [B] \right\} \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

Für den Fehler in bezug auf A bekommt man aus (30) durch Integration:

$$F_e = -n \int_{[A]_e}^{[A]} d[A] + \int_{[B]_e}^{[B]} d[B] = -n[A] + m[B], \quad \ldots \quad [33]$$

wenn [A] und [B] die Konzentrationen von A und B am Titrationsendpunkt sind. Denn am Äquivalenzpunkt gilt:

$$m[B] = n[A]. \quad \ldots \quad (34)$$

Ist die Menge von A am Titrationsendpunkt größer, so ist der Term $n[A]$ für den Titrierfehler maßgebend, während, beim Überschuß von B der Term $m[B]$ für den Titrierfehler maßgebend ist.

Der Genauigkeit $\pm \Delta p_A$, bezw. $\pm \Delta p_B$ der Endpunktsbestimmung entspricht am Äquivalenzpunkt der in Äquivalenten pro Liter Lösung berechnete Fehler:

$$\left.\begin{aligned} F_e = \pm P_A \Delta p_A &= \pm 2{,}3\,(m+n)\,[A]\,dp_A \\ &\quad - \pm 2{,}3 \sqrt[m+n]{K_e} \cdot \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{n}{m+n}} (m+n)\,\Delta p_A \\ \text{bezw.:} \\ = \pm P_B \Delta p_B &= \pm 2{,}3\,(m+n)\,[B]\,dp_B \\ &= \pm 2{,}3 \sqrt[m+n]{K_e} \cdot \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{m+n}} (m+n)\,\Delta p_B, \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (35)$$

wie sich aus (31), bezw. (27) nach (29) und (34) ergibt. Der in Äquivalenten berechnete Fehler ist von der Konzentration unabhängig, weshalb der Fehler in Prozenten um so kleiner ist, je konzentrierter die Lösung ist.

Auch der Fehler in der Komplexbildungsanalyse kann durch die obigen Gleichungen dargestellt werden. Dann ist die Konzentration des Reaktionsproduktes $A_m B_n$ als Faktor in K_e einzusetzen. Weil im Fall der Titrierbarkeit die Komplexbildung praktisch vollständig ist, ergibt sich diese Konzentration ohne weiteres aus der stöchiometrischen Gesamtkonzentration von A, bezw. B.

Zur Erläuterung sei die von I. M. Kolthoff[1]) behandelte Bestimmung von Jodid mit einem Mercurisalz gewählt. Die Komplexbildung findet nach der Gleichung:

$$Hg^{\cdot\cdot} + 4\,J' \rightleftarrows HgJ_4'' \quad \ldots \quad (36)$$

statt, deren Gleichgewichtskonstante durch:

$$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]\,[J']^4}{[HgJ_4'']} = K \quad \ldots \quad (37)$$

dargestellt wird.

Der Endpunkt der Titration einer Jodidlösung mit Mercurichlorid liegt vor dem Äquivalenzpunkt der Reaktion (36), weil das komplexe Mercurijodid-Ion teilweise im Sinn der Gleichung:

$$HgJ_4'' \rightleftarrows HgJ_2 + 2\,J' \quad \ldots \quad (38)$$

[1]) Die Maßanalyse, 2. Aufl., S. 132 (1930).

zerfällt. Die Komplexzerfallskonstante ist[1]):

$$\frac{[Hg\,J_2]\,[J']^2}{[Hg\,J_4'']} \sim 10^{-7} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (39)$$

Beim Titrieren von Jodid mit Mercurisalz nach der Reaktion (36) wird der Fehler mit:

$$F_e = -[J'] + 4\,[Hg^{\cdot\cdot}] \quad \ldots\ldots\ldots \quad (40)$$

ausgedrückt. Vor dem Äquivalenzpunkt ist der Fehler in erster Linie von [J'] abhängig, und um so mehr, je kleiner die Gleichgewichtskonstante K in Vergleich zu der Zerfallskonstante (39) ist.

In der folgenden Tabelle ist der nach (40) berechnete Fehler mit dem von Kolthoff beim Titrieren von 25 *ccm* 0,1 n-Kaliumjodidlösung mit 0,05 m-Mercurichloridlösung gefundenen Fehler verglichen. Bei den Titrationen ist das Endvolumen und somit die Verdünnung variiert worden. Die Löslichkeit des Mercurijodids, deren Kenntnis zur Berechnung von [J'] mit Hilfe der Gleichung (39) nötig ist, hat M. S. Sherrill[2]) bei 25° gleich $1{,}3.10^{-4}$ molar angegeben. Als $[Hg\,J_4'']$ wurde zunächst der am Äquivalenzpunkt geltende Wert $6.25 \times 0.1\,v$ angenommen, in dem v das Endvolumen bezeichnet. Mit Hilfe des hierbei sich ergebenden annähernd richtigen Wertes für den Fehler läßt sich dann der Wert $[Hg\,J_4'']$ am Titrationsendpunkt berechnen. Der korrigierte Wert ist unter Anwendung dieses Wertes von $[Hg\,J_4'']$ berechnet worden. Wie man sieht, stimmt der theoretisch berechnete (in Prozenten angegebene) Fehler gut mit dem experimentell bestimmten überein. Der Term $4\,[Hg^{\cdot\cdot}]$ ist demnach am Titrationsendpunkt neben [J'] zu vernachlässigen, woraus zu schließen ist, daß der Wert von K in (37) im Vergleich mit der Zerfallskonstante von (38) klein ist. Nach Sherrill (a. a. O.) ist die Konstante in (37) gleich $0.5.10^{-30}$.

Tabelle.

v	$[Hg\,J_4'']_e$	$[J']_e$	F	$[Hg\,J_4'']_T$	$[J']_T$	F korr.	F [best.]
37	$1{,}69\ .10^{-2}$	$3{,}61.10^{-3}$	−5,3	$1{,}60.10^{-2}$	$3{,}51.10^{-3}$	−5,2	−4,8
50	$1{,}25\ .10^{-2}$	$3{,}10.10^{-3}$	−6,2	$1{,}17.10^{-2}$	$3{,}00.10^{-3}$	−6,0	−5,8
75	$0{,}833.10^{-2}$	$2{,}53.10^{-3}$	−7,6	$0{,}77.10^{-2}$	$2{,}43.10^{-3}$	−7,3	−7,3
100	$0{,}624.10^{-2}$	$2{,}19.10^{-3}$	−8,8	$0{,}57.10^{-2}$	$2{,}09.10^{-3}$	−8,4	−8,4
125	$0{,}500.10^{-2}$	$1{,}96.10^{-3}$	−9,8	$0{,}45.10^{-2}$	$1{,}86.10^{-3}$	−9,3	−9,1

Zusammenfassung.

Es werden allgemein anwendbare Gleichungen zur Berechnung des Titrierfehlers abgeleitet, der verursacht wird, wenn der Titrationsendpunkt nicht genau mit dem Äquivalenzpunkt zusammentrifft.

[1]) I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, 2. Aufl., S. 132 (1930). — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. 47, 103 (1904).

Außer diesem systematischen Fehler, welcher mit den entsprechenden Gleichungen korrigiert werden kann, läßt sich mit der Methode auch der Fehler berechnen, der dadurch verursacht wird, daß die Bestimmung des Endpunktes unscharf ist.

Der Fehler kommt in den beiden Summanden der Gleichungen vor, von denen der eine vor dem Äquivalenzpunkt und der andere nach dem Äquivalenzpunkt für den Fehler maßgebend ist.

Helsinki (Finnland), Chemisches Laboratorium der Universität.

Eine empfindliche Reaktion zum Nachweis von Kalium.

Von

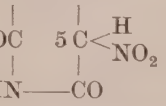
Hugo Fredholm.

Aus dem Med.-chem. Institut der Universität Upsala. Abt. f. allg. Chemie.

[Eingegangen am 15. Februar 1936.]

1. Der fühlbare Mangel an einem eindeutigen, empfindlichen und einigermaßen billigen Reagens auf Kalium-Ion hat dazu geführt, die wohlbekannten Verbindungen $H_2[PtCl_6]$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$ und $HClO_4$ in komplizierter Arbeitsweise anzuwenden, ohne daß die Resultate als gut bezeichnet werden können. Die bisher vorgeschlagenen organischen Reagenzien: m-Monobromazobenzolsulfosäure[1]) (von der auch das Natriumsalz sehr schwer löslich ist), o-Nitrophenol[2]), 6-Chlor-5-nitro-m-toluolsulfosaures Natrium[3]) und Alkylschwefelsäuren[4]) bieten gar keine Vorteile, sie sind nicht genügend empfindlich und mit Ausnahme der Alkylschwefelsäuren auch kostspielig.

2. Die Dilitursäure, 5-Nitrobarbitursäure:



gibt mit Kalium-Ion einen sehr wohldefinierten, stabilen, krystallinen, schwerlöslichen Niederschlag des Kaliumsalzes. Die Reaktion kann mit großem Vorteil zum Nachweis und zur Bestimmung von Kalium angewendet werden.

---

[1]) J. V. Janovsky, Monatsh. f. Chem. **8**, 49 (1887). — [2]) C. W. Teeter, Chem. Ztg. **11**, Rep. 143 (1887). — [3]) W. Davies, Journ. of Chem. Soc. (London) **121**, 785 (1922) und H. Davies und W. Davies, Journ. of Chem. Soc. (London) **123**, 2976 (1923). — [4]) Siehe z. B. bei B. Reichert, Arch. der Pharm. **273**, 232 (1935). J. M. F. Leaper, Text. Colorist **55**, 833 (1933); vergl. diese Ztschrft. **98**, 358 (1934).

3. Die Dilitursäure selbst haben zum erstenmal A. Schlieper[1]) und A. Baeyer[2]), ihre Salze A. Baeyer[3]), H. Biltz[4]) sowie H. Biltz und K. Sedlatscheck[5]) untersucht. Weder Löslichkeitsmessungen noch genauere Angaben über die Eigenschaften der Salze liegen in der Literatur vor.

4. Mehrere Kationen geben mit Dilitursäure schwerlösliche Salze, die Löslichkeit wie auch die Krystallform ist sehr verschieden. In reinem Wasser löst sich das Kaliumsalz zu einer 0,0022 n-Lösung (entsprechend 0,09 *mg* K je *ccm*), das Natriumsalz ist wesentlich leichter löslich, es lösen sich 0,049 Mol. je Liter bei 18,0°C. Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit ist groß. Es wird somit von Natrium-Ion eine rund 500mal größere Konzentration als von Kalium-Ion gefordert, um ein gleichzeitiges Ausfallen von Na-Salz und K-Salz zu erhalten, nach $\frac{C_{Na}}{C_K} \simeq \left(\frac{49}{2{,}2}\right)^2$. (Die Salze sind vollständig dissoziiert.) Bei geeigneten Fällungsbedingungen kann die entsprechende Empfindlichkeit erheblich gesteigert werden. Das Ammonium-, Rubidium-, Magnesium- und besonders das Bariumsalz sind ebenfalls schwerlöslich; über geeignete Methoden, die Kaliumbestimmung auch bei Gegenwart von einem oder mehreren von diesen Metallen auszuführen, wird in einem späteren Aufsatz berichtet; um Kalium nachzuweisen, kann man einfach die stark verschiedene Krystallform der Salze benutzen. Auf den Seiten 402, 405 gebe ich in 80facher Vergrößerung einige mikrophotographische Aufnahmen von typischen Krystallen der Säure selbst (Abb. 24), des K-Salzes (Abb. 25), des Na-Salzes (Abb. 26), des Rb-Salzes (Abb. 27), des NH_4-Salzes (Abb. 28), des Mg-Salzes (Abb. 29), des Ca-Salzes (Abb. 30) und des Ba-Salzes (Abb. 31). Die Salze sind unter ganz übereinstimmenden Bedingungen durch Fällung der Chloride mit 0,1 n-Dilitursäure in 40%igem Äthylalkohol (siehe weiter unten) erhalten worden. Wie ersichtlich, stellt die Dilitursäure ein ausgezeichnetes mikrochemisches Reagens auf Kalium dar, selbst die Unterscheidung des Kaliums von Rubidium läßt sich unschwer ausführen. — Um auch die weniger wohlausgebildeten Krystallaggregate zu zeigen, sind die Bilder an gefällten Präparaten aufgenommen. Bei der gewöhnlichen mikrochemischen Arbeitsweise (Diffusion), erhält man nur wohlausgebildete Krystalle der gezeigten Form.

5. Da die Dilitursäure eine starke Säure ist, kann die Prüfung sehr gut auch in ziemlich stark saurem Medium vorgenommen werden. Die Reaktion der Lösung ist überhaupt von geringem Einfluß, nur soll sie nicht stark alkalisch sein, da dann die Dilitursäure als dreibasische Säure

[1]) Ann. der Chem. **56**, 24 (1845). — [2]) Ann. der Chem. **130**, 140 (1864). [3]) Ann. der Chem. **127**, 214 (1863). — [4]) Ann. der Chem. **404**, 186 (1914). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 339 (1924).

wirkt und leichter lösliche Alkalisalze gibt. Am besten arbeitet man in neutraler oder schwach saurer Lösung.

6. Die Bereitung des Reagenses geschieht am besten durch direktes Nitrieren von Barbitursäure. 25 *g* technische Barbitursäure werden in

Abb. 24.
Dilitursäure.

Abb. 25.
Kalium-Dilitурat.

der Wärme in 300 *ccm* destilliertem Wasser gelöst; die Lösung wird durch Wärmetrichter filtriert und abgekühlt. Hierauf wird abfiltriert und abgesaugt. Die Umkrystallisation wird noch einmal ausgeführt, worauf die in einer Platinschale auf dem Wasserbad getrocknete

Barbitursäure mit 50 *ccm* konz. Salpetersäure versetzt wird. Nach einiger Zeit setzt die Reaktion ein (Umrühren). Man setzt noch 10—20 *ccm* konz. Salpetersäure zu. Nach einem etwa ¼stündigen Erwärmen auf dem Wasserbad wird die Schale mit der Reaktions-

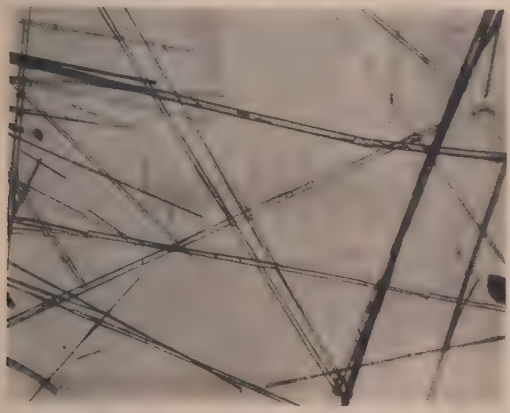


Abb. 26.
Natrium-Dilituratat.

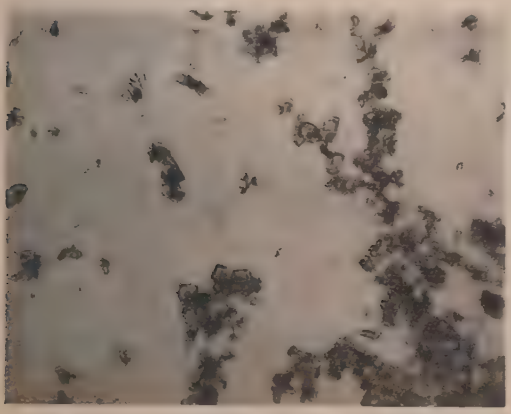


Abb. 27.
Rubidium-Dilituratat.

mischung abgekühlt (am besten mit Schnee oder Eis); die Säure wird abgesaugt und mit doppelt destilliertem Wasser gewaschen. Beim Waschen geht die Säure in eine feinkrystalline, etwas schwerer auswaschbare Form über. Die Säure wird 2mal aus doppelt destilliertem

Wasser umkrystallisiert und dann getrocknet, entweder im Trockenschrank bei 100—105° C. oder besser über Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur im Vakuum. Ausbeute theoretisch.

7. Die 5-Nitrobarbitursäure ist jetzt völlig rein und hat das

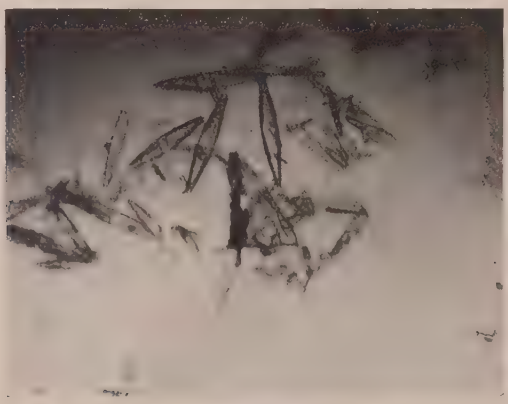


Abb. 28.
Ammonium-Dilitурat.

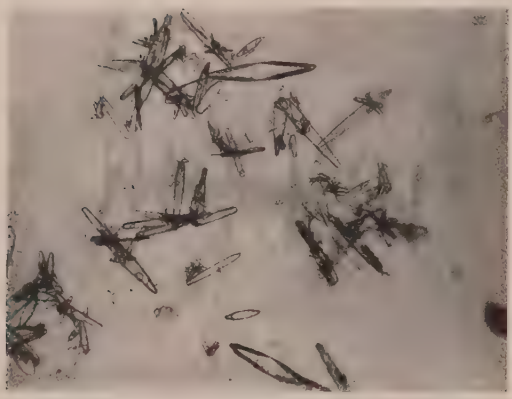


Abb. 29.
Magnesium-Dilitурat.

Molekulargewicht 173,05. Durch Abwägen kann eine Lösung exakten Gehaltes erhalten werden, deren Titer bei der Kontrolltitration mit Natronlauge (Methylrot als Indikator) theoretische Werte gibt.

8. Aus mehreren Gründen (Löslichkeitsabnahme und Krystallisation) erweist es sich als zweckmäßiger, ein alkoholisches Reagens statt der

reinen Wasserlösung zu benutzen. Eine 0,1 n-Lösung in 40%igem Äthylalkohol ist geeignet. Mit dieser sind noch 0,02 *mg* K im *ccm* scharf nachweisbar.

9. Über verschiedene Methoden zur quantitativen Bestimmung von

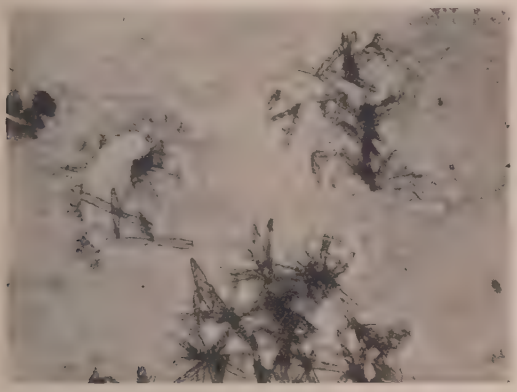


Abb. 30.
Calcium-Dilituratt.

Abb. 31.
Barium-Dilituratt.

Kalium-Ion und anderen Kationen mit Hilfe der 5-Nitrobarbitursäure, sowie über die Eigenschaften der Säure selbst und ihrer Derivate wird demnächst berichtet.

Volumetrische Bestimmung des Natriums.

Von

A. B. Lewin.

Laboratorium für Analytische Chemie am „Uraler Industrial-Institut" Swerdlowsk.

[Eingegangen am 30. Dezember 1935.]

In der Praxis der chemischen Analyse wurde festgestellt, daß das Antimonkalium-Präparat, dem wie üblich die Formel $K_2H_2Sb_2O_7$ gegeben wird, eine geringere Reaktionsfähigkeit mit Na-Ion hat als das Präparat, welches unter Verhältnissen, die weiter unten dargelegt werden, dargestellt worden ist. In diesem Falle erscheint die Eigenschaft des Niederschlags meist charakteristischer krystallisiert. Ein anderer Vorteil dieses Reagenses ist der, daß es keinen Niederschlag mit NH_4-Ion gibt, zum Unterschied von $K_2H_2Sb_2O_7$.

Als Ausgangsstoff zur Herstellung des Antimonkalium-Präparates wird Sb_2O_5 (oder Sb_2O_3) verwendet, das im Porzellan- oder noch besser im Nickeltiegel mit KNO_3 umgesetzt wird. Auf 324 *g* Sb_2O_5 werden 606 *g* KNO_3 genommen. (324 ist das Mol. Gew. von Sb_2O_5, 606 das 6fache Mol. Gew. von KNO_3). Es wird sorgfältig homogenisiert und im Muffelofen auf 500—600° C erhitzt. Das Ende der Reaktion wird am Aufhören des Entweichens von Stickoxyden festgestellt. Diese Operation dauert annähernd 1 Stunde.

Man laugt die gesinterte Masse mit heißem Wasser aus und filtriert. Falls es nötig ist, die Verbindung in Form von trockenem Salz zu erhalten, wird sie aus der Lösung krystallisiert, wobei, wie die mikroskopische Analyse zeigt, die Krystalle verschiedene Formen aufweisen und, wie es scheint, auch verschiedene Zusammensetzung haben. Die Formel des Antimonkalium-Salzes, wie es als das Na^+-Ionen fällende Reagens vorliegt, wurde aus den Niederschlägen mit Na-Salzen festgestellt (siehe weiter unten).

Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in folgender Weise:

$$Sb_2O_5 + 6\,KNO_3 = 2\,K_3SbO_4 + 6\,NO_2 + 3\,O$$
$$2\,K_3SbO_4 + 2\,H_2O = 2\,K_2HSbO_4 + 2\,KOH.$$

Wenn man jedoch nicht von Sb_2O_5, sondern von Sb_2O_3 ausgeht, so ist es erforderlich, auf 292 *g* nicht 606 *g* KNO_3, sondern 808 *g* zu nehmen, denn die erste Phase der Reaktion besteht in der Oxydation von Sb_2O_3 zu Sb_2O_5:

$$Sb_2O_3 + 2\,KNO_3 = Sb_2O_5 + 2\,KNO_2(K_2O + NO + NO_2).$$

Die gesinterte Masse löste sich in Wasser bei der Temperatur von 85—90° C. Diese Temperatur wurde deshalb gewählt, weil bei ihr die Konzentration des Antimonkalium-Salzes eine maximale ist. Bei höheren

wie auch bei niedrigeren Temperaturen ist die Konzentration geringer. Für den ersten Fall wird das durch die vor sich gehende Hydrolyse erklärt, was zur Folge hat, daß die erhaltene Verbindung keinen Niederschlag mit Na-Ion gibt; für den zweiten Fall wird es durch geringere Löslichkeit des Salzes erklärt.

Die Löslichkeit des Antimonkalium-Präparates bei dieser Temperatur beträgt 4,1 *g* auf 1 *l* Wasser, ist also etwas größer als die von $K_2H_2Sb_2O_7$ (ungefähr 3 *g* in einem *l*).

Die Vollständigkeit der Fällung der Natriumsalze durch einen Überschuß der Lösung des Reagenses wird in $1^1/_2$—2 Stunden erreicht. Als Na-Salz wurde chemisch reines Natriumchlorid bei einer Einwage von 0,1 *g* in sehr konzentrierter und kalter Lösung verwendet.

Die Löslichkeit des Natriumsalzes bei verschiedenen Temperaturen in 1 *l* Wasser ist folgende:

bei 24° C 0,800 *g*, bei 16° C 0,600 *g*, bei 12° C 0,5194 *g* bei 6° C 0,4697 *g*, bei 0—1° C 0,4400 *g*, d. h. ungefähr 0,05%[1]).

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, daß die Temperatur einen wesentlichen Einfluß auf die Genauigkeit der Fällung im Temperaturintervall zwischen 0° und 12° C nicht ausübt. Bei Temperaturen über 12° C erhöht sich die Löslichkeit erheblich. Die Löslichkeit des Kaliumsalzes ist ungefähr 80mal größer als die Löslichkeit des Na-Salzes. Darauf gründet sich die Möglichkeit, es zur quantitativen Fällung eines Na-Salzes zu gebrauchen.

Zur Ausführung der Natriumbestimmung ist ferner eine völlige Isolierung des Niederschlags des Na-Salzes von Kaliumsalzen erforderlich, d. h. es muß eine Flüssigkeit gewählt werden, die beim Waschen des Niederschlages das Na-Salz nicht auflöst und umgekehrt die Lösung des Reagenses auswäscht. Dieser Anforderung entspricht 25%iger Äthylalkohol. In der Lösung des Antimonkalium-Salzes bewirkt Alkohol dieser Konzentration keinen Niederschlag und die Löslichkeit des trockenen Antimonkalium-Salzes in ihm ist ungefähr die gleiche wie in Wasser unter denselben Bedingungen, während sich das Natriumsalz nur in sehr geringem Maße löst.

Die Löslichkeit des Antimonnatrium-Salzes im Äthylalkohol in *g* im Liter bei 12° C ist:

95%iger Alkohol	50%iger Alkohol
0,12 *g*	0,275 *g*
25%iger Alkohol	**10%iger Alkohol**
0,3 *g*	0,44 *g*

[1]) Nach F. Ephraim ist die Löslichkeit von $Na_2H_2Sb_2O_7$ bei einer Temperatur von 12° C 0,31 *g*/*l*. F. Ephraim, Anorganische Chemie, 4. Aufl., II. Teil, S. 193 (1933). (Russ. Übersetzung).

Die Herabsetzung der Löslichkeit des Na-Salzes bei Ersatz des Wassers durch 25%igen Alkohol ist nicht groß; trotzdem muß man ihn benutzen, da er das Kaliumsalz stärker als Wasser löst. Der mit Alkohol ausgewaschene Niederschlag dient zur weiteren volumetrischen Bestimmung des Na-Ions.

Die Formel des Präparates wurde aus dem Natriumsalz abgeleitet, da dieses bedeutend geringere Löslichkeit aufweist. Hierzu wurde chemisch reines Natriumchlorid geschmolzen. Eine beliebige Einwage des geschmolzenen Salzes wurde in einer geringen Wassermenge gelöst und mit der Lösung des Antimonkalium-Reagenses gefällt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, wie oben angegeben, gewaschen, und bis zum konstanten Gewicht bei 120° —130° C getrocknet. Wenn man als Formel des Salzes Na_2HSbO_4 annimmt, dann muß man bei einer Einwage von 0,87 *g* 1,716 *g* des Antimonnatrium-Salzes erhalten; in Wirklichkeit erhält man ein Salzgewicht von 1,82. Dagegen geben Bestimmungen des Antimons, das in diesem Niederschlag vorhanden ist, ein Gewicht, welches einem Antimon in der Formel entspricht. Für den gegebenen Fall macht das Gewicht des Antimons 0,953 *g* aus. Die Bestimmung des Antimons wurde durch Titration mittels $KBrO_3$ vorgenommen. Eine Reihe anderer Beispiele bestätigt die oben angeführte Formel.

4 Einwagen zu je 0,1 *g* des geschmolzenen Natriumchlorids wurden mit der Lösung des Antimonkalium-Präparates gefällt. Die bis zum konstanten Gewicht getrockneten Niederschläge hatten folgende Gewichte:

1. 0,185 *g*
2. 0,182 *g*
3. 0,188 *g*
4. 0,185 *g*

Theoretisch ergibt die Berechnung für die Formel Na_2HSbO_4 0,1990 *g*.

Die Antimonmenge, welche durch das volumetrische Verfahren in diesen in Salzsäure gelösten Einwagen bestimmt wurde, ergab:

1. 0,0364 *g*
2. 0,0363 *g*
3. 0,0363 *g*
4. 0,0363 *g*

Theoretisch muß der Antimongehalt der angegebenen Einwage Na_2HSbO_4 0,0365 *g* sein.

Dieses Verhältnis ist ein Grund für die Annahme, daß der aktiv reagierende Teil des Antimonkalium-Präparates die Formel K_2HSbO_4 hat, die Abweichungen im Gewicht sprechen jedoch für die Beimengung des Salzes einer anderen Zusammensetzung.

Wenn man in Erwägung zieht, daß der Niederschlag von Na_2HSbO_4 mittels K_2HSbO_4 in einer, die Ansprüche der quantitativen Bestimmung befriedigenden Vollständigkeit ausfällt, könnte man also diese Methode zur quantitativen Gewichtsbestimmung benutzen. Zu diesem Zweck müßte man den erhaltenen Niederschlag bei einer Temperatur von über 100° C

bis zum konstanten Gewicht trocknen und den Natriumgehalt durch Multiplikation des Gewichtes mit einem Umrechnungsfaktor ermitteln. Es ist jedoch zweckmäßiger, einen anderen Weg zur quantitativen Natriumbestimmung einzuschlagen, indem man von der Zusammensetzung des Niederschlages (Na_2HSbO_4) ausgeht. Die Erwägungen, die als Grundlage einer anderen volumetrischen Methodik gedient haben, beruhen auf folgendem:

In der Verbindung Na_2HSbO_4 befindet sich Antimon in fünfwertiger Form. Wenn man diesen Niederschlag auflöst und durch irgendein genaues Verfahren das Antimon aus der fünfwertigen in die dreiwertige Stufe überführt und dann durch eine volumetrische Oxydationsmethode das dreiwertige Antimon zum fünfwertigen oxydiert, so läßt sich aus diesem Wert das in dem Niederschlag enthaltene Natrium berechnen.

Der ausgewaschene Niederschlag von Na_2HSbO_4 wurde mit heißem destillierten Wasser in einen Erlenmeyerkolben gespült; dann wurde Salzsäure (D 1,19) bis zur gänzlichen Auflösung des Niederschlages zugesetzt; das erreichte Volumen betrug 250 *ccm*. Dazu wurde trocknes Natriumsulfit (ungefähr 1 *g*) zugefügt. Nach 20 Minuten Kochen ist alles Schwefeldioxyd entfernt und die Reduktion des fünfwertigen Antimons kann als vollständig betrachtet werden. Titriert wurde mit 0,02 n-$KBrO_3$-Lösung bei 70—80° C bei Gegenwert von Methylorange bis zur Entfärbung. 1 *ccm* 0,02 n-$KBrO_3$-Lösung entspricht 0,00122 *g* Sb.

Da nach der Formel Na_2HSbO_4 auf 122 *g* Sb 46 *g* Na kommen, ist der Umrechnungsdivisor 2,65; somit entspricht 1 *ccm* 0,02 n-$KBrO_3$-Lösung $\frac{0{,}00122}{2{,}65} = 0{,}00046$ *g* Na.

Bei einer Reihe der Versuche, die von gleichen Einwagen (0,1 *g* des geschmolzenen chemisch reinen Natriumchlorids) ausgingen, wurden mit K_2HSbO_4-Lösung Natrium-Niederschläge erhalten, die wie oben in Salzsäure gelöst wurden. Nach der Reduktion von Sb_2O_5 zu Sb_2O_3 wurde mit 0,02 n-$KBrO_3$-Lösung mit Methylorange als Indikator titriert. 0,1 *g* NaCl enthält 0,0393 *g* Natrium.

Die Ergebnisse der Titration sind in folgender Tabelle angegeben:

Nr.	Menge der verbrauchten *ccm* 0,02 n-$KBrO_3$-Lösung	Mittelwert	Natrium gefunden *g*	Natrium theoretisch *g*	Abweichung *g*
1	79,04 79,01 78,96 79,00	79,00	0,0363	0,0393	— 0,0030

Nr.	Menge der verbrauchten *ccm* 0,02 n-$KBrO_3$-Lösung	Mittelwert	Natrium gefunden *g*	Natrium theoretisch *g*	Abweichung *g*
2	78,99 78,95 79,02 78,96	78,98	0,0363	0,0393	— 0,0030
3	79,02 79,00 78,98 79,06	79,02	0,0363	0,0393	— 0,0030
4	79,03 79,00 78,95 78,97	78,99	0,0363	0,0393	— 0,0030
5	79,04 79,07 78,98 79,00	79,02	0,0363	0,0394	— 0,0031

Bei dieser Berechnung ergibt sich ein bedeutender Fehler. Derselbe erklärt sich dadurch, daß die aus 0,1 *g* Natriumchlorid erhaltene Menge des Natrium-Antimonsalzes nicht die theoretische (0,1990 *g*), sondern nur 0,1885 *g* ist (siehe oben S. 408).

Hieraus ergibt sich der Umrechnungsfaktor:
232,8 (Mol. Gew. von Na_2HSbO_4) :46 (2Na) = 0,1885 : x = 0,0365 *g* d. h. in dem Gewicht des aus 0,1 *g* Natriumchlorid erhaltenen Niederschlag sind 0,0365 *g* Natrium enthalten.

Die oben angeführte Tabelle ändert sich folgendermaßen:

Nr.	Menge der verbrauchten *ccm* 0,02 n-$KBrO_3$-Lösung	Natriumbestimmung durch Titration *g*	Natrium theoretisch *g*	Abweichung *g*
1	79,0	0,0363	0,0365	— 0,0002
2	78,98	0,0363	0,0365	— 0,0002
3	79,02	0,0363	0,0365	— 0,0002

Der Fehler zwischen der thoretisch berechneten Natriummenge und der durch Titrieren erhaltenen ist 0,0002 *g* oder 0,2%; (der korrigierte Koeffizient für den gegebenen Fall ist 0,0394/0,0365 = 1,07; nimmt man

ihn an, dann macht die Natriummenge nicht 0,0365, sondern 0,0392 aus gegen 0,0393).

Einwagen des geschmolzenen Natriumchlorids von 0,5; 0,075; 0,15 und 0,2 *g* wurden mit K_2HSbO_4 gefällt, nach zweistündigem Stehen wurde abfiltriert, gewaschen, wie oben (einmal mit 25%igem Alkohol und 3mal mit 50%igem Alkohol) und im Trockenschrank bei 120—130° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Danach wurden die Niederschläge in Salzsäure gelöst; das fünfwertige Antimon wurde durch 1 *g* Na_2SO_3 im Sieden zu dreiwertigem reduziert; die Lösungen wurden dann bei 70°—80° C mit 0,02 n-$KBrO_3$-Lösung titriert.

Die folgende Tabelle stellt die theoretischen und praktischen Mengen Na_2HSbO_4 aus verschiedenen Einwagen von geschmolzenem Natriumchlorid, sowie die theoretischen und praktischen Mengen des in ihnen enthaltenen Natriums dar.

Einwage von geschmolzenem Natriumchlorid	Na_2HSbO_4 theoretisch	Na theoretisch	Gefunden Na_2HSbO_4	Darin Na theoretisch	Darin Na praktisch	Korrektur	Es wurde Na gefunden (korrig.)	Abweichung
g	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*
0,050	0,0950	0,0197	0,0935	0,0184	0,0182 (39,62 *ccm* $KBrO_3$-Lösung)	0,0197 / 0,0188 = 1,08	0,0196	— 0,0001
0,075	0,1492	0,0295	0,1395	0,0275	0,0271 (58,94 *ccm* $KBrO_3$-Lösung)	0,0295 / 0,0271 = 1,07	0,0292	— 0,0003
0,100	0,1990	0,0393	0,1885	0,0365	0,0363 (79,0 *ccm* $KBrO_3$-Lösung)	0,0393 / 0,0365 = 1,08	0,0393	± 0
0,150	0,2985	0,0591	0,2795	0,0552	0,0549 (119,25 *ccm* $KBrO_3$-Lösung)	0,0591 / 0,0549 = 1,076	0,0591	± 0
0,200	0,3980	0,0786	0,3765	0,0743	0,0736	0,0786 / 0,0736 = 1,068 der mittlere Korrektur-Koeffizient	0,0792	— 0,0006

Die Ergebnisse der Titration mit $KBrO_3$ der angegebenen Na_2HSbO_4-Menge sind folgende:

Einwage NaCl *g*	Verbrauchte 0,02 n-$KBrO_3$-Lösung *ccm*	Im Mittel *ccm*	Natriummenge *g*
0,05	39,61		
	39,64	39,62	0,0182
0,075	58,91		
	58,96	58,94	0,0271
0,1	78,98		
	79,20	79,00	0,0363
0,15	119,2		
	119,3	119,25	0,0549
0,2	159,92		
	159,97	159,95	0,0736

Im Intervall von 0,05 bis 0,2 *g* NaCl oder von 0,02 bis 0,08 (~ bis 0,1) *g* Natrium könnte die geprüfte Methode unter Berücksichtigung der ausgeführten Korrektur für quantitative Bestimmungen Beachtung verdienen: die Methode wird jedoch mit Erhöhung der Einwage des Natriumsalzes deswegen mehr und mehr kompliziert, weil das Volumen der Lösungen sich stark vergrößert, da die Lösungskonzentration von K_2HSbO_4 sehr klein ist. Der Hauptmangel der Methode ist das große Volumen der Lösungen.

Die Methode verlangt eine weitere Bearbeitung, vor allem muß man ein günstigeres Medium und andere Fällungsbedingungen für Na_2HSbO_4 finden, bei denen das Reagens (K_2HSbO_4) völlig in Lösung bleibt.

Das Verfahren der Titration des Natriums selbst weist keine technischen Schwierigkeiten auf, erfordert aber infolge der Verwendung der stark verdünnten $KBrO_3$-Lösung ziemlich viel Zeit. Die Anwendung konz. Lösungen ist jedoch wegen der Erhöhung des Wertes von einem Tropfen $KBrO_3$-Lösung sowie der dadurch noch größer werdenden Abweichung zwischen theoretischen und gefundenen Natriummengen nicht zweckmäßig.

Arbeitsvorschrift.

Eine stark eingeengte neutrale oder schwach alkalische Lösung, die 0,1 *g* eines Natriumsalzes enthält, wird mit 80 *ccm* K_2HSbO_4-Lösung gefällt.

Ungefähr nach einer Stunde, nachdem ein bedeutender Teil Na_2HSbO_4 ausgefallen ist, werden 40 *ccm* 95%iger Alkohol hinzugefügt. In der erhaltenen Alkoholkonzentration setzt sich der Na_2HSbO_4-Niederschlag schneller ab; während sich K_2HSbO_4 nicht ausscheidet. Während der ganzen Ausscheidungsdauer wird die Temperatur nicht höher als 12° C

gehalten. Vollständige Fällung wird im Laufe von 2 Stunden erreicht. Darauf wird der Niederschlag abfiltriert, einmal mit 25%igem und 3mal mit 50%igem Alkohol ausgewaschen.

Der Niederschlag wird mit heißem Wasser in einen 0,5—1 *l*-Kolben, in welchem dann die Titration ausgeführt wird, gespült; dazu gibt man 40 *ccm* Salzsäure (D 1,19) und füllt mit Wasser bis zu einem Volumen von ungefähr 250 *ccm* auf.

Man setzt 1 *g* chemisch reines Natriumsulfit zu und entfernt SO_2 durch 20 Minuten langes Kochen. Dann wird in Gegenwart von Methylorange unter Erhitzen auf 70—80° C mit 0,02 n-$KBrO_3$-Lösung bis zur Entfärbung des Indikators titriert.

Die Dauer der ganzen Operation der Bestimmung des Natriums, angefangen von der Fällung, nimmt eine Zeit von 3 Stunden in Anspruch. Im Laufe von 6 Stunden kann man 5—6 Natrium-Bestimmungen ausführen.

Über den Nachweis des Oxalat-Ions durch Entfärbung der Indigolösung nach N. A. Tananaeff und A. A. Budkewitsch[1]).

Von

A. S. Komarowsky und W. A. Nasarenko.

Aus dem Ukrainischen Chem.-wissenschaftl. Forschungsinstitut in Odessa.

[Eingegangen am 29. Januar 1936.]

Daß die Oxydation von Indigo durch verdünnte Chromatlösungen sich äußerst langsam vollzieht und daß diese Oxydation durch einen Zusatz von Oxalsäure beschleunigt wird, ist eine schon längst bekannte Tatsache. So hat Wm. Mc Kinlay[2]) gezeigt, daß die Titration von Indigo nach F. Penny[3]) mit Bichromat unter Erwärmen sich viel schneller ausführen läßt in Anwesenheit einer bestimmten Menge Oxalsäure auch in der Kälte. W. G. Schaposchnikoff[4]) hat auch gefunden, daß die Oxalsäure, die langsamer reagiert als die kräftigen Reduktionsmittel, arsenige Säure, Stannosalz und Schwefeldioxyd, die Reaktion Indigo-Chromsäure leichter aktiviert (induziert) als jene.

Auf diese induzierten Oxydation haben Tananaeff und Budkewitsch ihren Oxalat-Ionnachweis begründet. Wir vermuteten aber, daß eine solche aktivierende Wirkung nicht nur der Oxalsäure eigen ist, und

[1]) Diese Ztschrft. **103**, 353 (1935). — [2]) Chem. News 8, 284 (1863); vergl. diese Ztschrft. **3**, 230 (1864). — [3]) Quart. Journ. Chem. Soc. London 5, 297 (1852); vergl. diese Ztschrft. **3**, 231 (1864). — [4]) Ztschrft. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 44 (1903).

daher der neuen vorgeschlagenen Reaktion die Eindeutigkeit und Spezifität fehlen werden. In der Tat wurden unsere Vermutungen bestätigt. Bei unseren nachfolgenden Versuchen stellte sich heraus, daß auch andere reduzierende Verbindungen, z. B. eine Reihe von organischen Säuren, eine analoge beschleunigende Wirkung auszuüben imstande sind.

Bei unseren Versuchen bemühten wir uns, die Bedingungen der Reaktionausführung, die Tananaeff und Budkewitsch angegeben haben, innezuhalten, obwohl das nicht immer möglich ist, z. B. wenn die Autoren sagen, daß sie 0,5 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung mit Wasser bis zur Hälfte des Reagensglases verdünnen ohne den Inhalt des Reagensglases anzugeben, da damit über die Konzentration so gut wie nichts gesagt ist.

Zuerst stellten wir eine Blindprobe an, um die Zeitdauer zu ermitteln, die notwendig ist, um Indigo ohne Zugabe von Oxalsäure zu entfärben. Es stellte sich heraus, daß für eine vollständige Oxydation von 3 Tropfen 0,1%iger Indigolösung durch 1 *ccm* 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung (mit 10 *ccm* Wasser verdünnt) 25—27 Minuten erforderlich sind. Je größer die zugefügten Mengen von Schwefelsäure oder Bichromatlösung sind, desto schneller erfolgt die Entfärbung des Indigos.

Die Reaktionen wurden mit vielen organischen Säuren auf folgende Weise ausgeführt.

In einem Reagensglas wurden 0,5 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung, verdünnt mit 10 *ccm* Wasser, mit 4 Tropfen Schwefelsäure (1:4) vermischt und nachher mit 3 Tropfen 0,1%iger wäßriger Indigolösung versetzt. In einem anderen Reagensglas wurde 1 *ccm* der Probelösung mit 0,5 *ccm* Bichromatlösung vermischt. Der Inhalt beider Reagensgläser wurde zusammengegossen. Je nach der Konzentration der zur Untersuchung genommenen Substanz trat in mehr oder weniger kurzer Zeit die Entfärbung des Indigos ein. In der folgenden Tabelle sind die von uns erhaltenen Resultate zusammengestellt. Dabei führen wir nicht alle von uns nachgeprüften Säuren als Beispiele an.

Substanz	Konzentration	Zeitdauer bis zur Entfärbung
Oxalsäure	0,1 n	Fast momentan
„	0,01 n	35 Sekunden
„	0,001 n	3,5—4 Minuten
„	0,0001 n	25 „
Weinsäure	0,1 n	2 „
Citronensäure . .	0,1 n	1,5 „
Milchsäure . . .	Etwa 5%ig	1,2—1,5 „
Salicylsäure . . .	Wäßrige, kalt gesättigte Lösung	3 „

Außer mit den angeführten organischen Säuren wurden auch Versuche mit arseniger Säure ausgeführt. Es stellte sich dabei heraus, daß $K_2Cr_2O_7$ und As_2O_3 ebenso die Oxydation von Indigo aktivieren, obwohl etwas langsamer: für 1 *ccm* 0,1 n-As_2O_3-Lösung ist die Zeitdauer 1 Minute, für 0,01 n — 4 Minuten.

Diese Versuche zeigen, daß der von Tananaeff und Budkewitsch vorgeschlagene Oxalsäurenachweis in Anwesenheit anderer oxydierbarer Verbindungen nicht eindeutig ist. Außerdem bleibt die Oxydation von Indigo ganz aus oder wird stark verzögert in Anwesenheit z. B. von Ferro- und Stannosalz, überhaupt von Verbindungen, die Chromsäure reduzieren. Es verdient erwähnt zu werden, daß kleine Mengen Ferrosalz, die nicht ausreichen, um alles vorhandene Bichromat zu reduzieren, fast augenblicklich eine Entfärbung des Indigos hervorrufen und folglich die Anwesenheit von Oxalsäure vortäuschen können. In diesem Falle wird die Oxydation des Indigos durch die Reaktion Bichromat-Ferrosalz aktiviert. Wenn aber die Mengen des Ferrosalzes größer sind, als die des Bichromats, so wird das letztere gleich reduziert, die blaue Farbe der Indigolösung bleibt unverändert, und man kann den irrtümlichen Schluß ziehen, daß Oxalsäure abwesend sei. Ebenso ist die Reaktion nicht anwendbar in Anwesenheit von Nitriten, da salpetrige Säure allein auf Indigo oxydierend (allerdings erst beim Erwärmen) und auf die Chromsäure sehr schnell reduzierend einwirkt.

Da Oxalsäure ein starker Komplexbildner ist, so wird die Reaktion in Anwesenheit von Molybdaten, Wolframaten und Zirkoniumsalzen je nach der Menge derselben stark verzögert oder sie bleibt ganz aus. Besonders gilt dies für Molybdänsäure, die sich durch ihre große maskierende Wirkung von Reaktionen der Oxalsäure auszeichnet [1]). So tritt z. B. die Entfärbung bei der Ausführung der Reaktion mit 0,1 n-Oxalsäure in Anwesenheit von 1 *ccm* 3%iger Ammonmolybdatlösung nach 12 Minuten ein und in Anwesenheit von 2 *ccm* des Molybdats in 27 Minuten, d. h. in derselben Zeit, welche die Blindprobe (s. oben) erfordert.

Auch der analytische Wert des zweiten Verfahrens zum Oxalsäurenachweis, welches Tananaeff und Budkewitsch auf die bekannte Entfärbung der Permanganatlösung begründen, ist gering. Auch diese Reaktion ist nicht eindeutig, da etwa anwesende Weinsäure durch Calciumchlorid zusammen mit der Oxalsäure ausgefällt wird. Nach dem Lösen der Calciumsalze in Schwefelsäure gelangt die Weinsäure in das Filtrat und bewirkt ebenfalls einen Permanganatverbrauch. Außerdem kann es vorkommen, daß bei der Filtration Filterfasern oder Staubteilchen in das Filtrat gelangen und so durch Permanganatverbrauch die Anwesenheit von Oxalsäure vortäuschen. Endlich sei bemerkt, daß in Anwesenheit von

[1]) Vergl. F. Feigl, diese Ztschrft. **74**, 389 (1928).

Molybdat, Zirkonium- und Stannisalzen in Mengen, die genügend sind, um die Oxalsäure zu einem Komplex zu binden, Oxalsäure durch Calciumchlorid nicht ausgefällt wird.

Somit kommen wir zu dem Schluß, daß die beiden Verfahren zum Nachweis der Oxalsäure, die Tananaeff und Budkewitsch vorgeschlagen haben, als unzuverlässig nicht zu empfehlen sind, um so weniger, als wir jetzt in der kürzlich von F. Feigl und O. Frehden[1]) veröffentlichten Diphenylaminreaktion einen sehr einfachen, eindeutigen und empfindlichen Nachweis der Oxalsäure besitzen.

Über den Einfluß des Fluors auf die Fällung der Phosphorsäure mit Ammonmolybdat.

Von

Fr. W. Neuhaus.

[Eingegangen am 8. Februar 1936.]

Zu der Abhandlung von H. Th. Bucherer und F. W. Meier[2]), in der die Verfasser den Einfluß des Fluors auf die Fällung des phosphormolybdänsauren Ammons besprechen und die Bedeutung dieses Umstandes für die Untersuchung der Phosphorite und der daraus hergestellten Düngemittel erörtern, möchte ich bemerken, daß die störende Wirkung des Fluors auf die Phosphormolybdatfällung in den Eisenhüttenlaboratorien seit langem bekannt und auch in der Literatur mehrfach mitgeteilt ist.

Als Beispiel erwähne ich hier die Bestimmung des Phosphors in säureunlöslichem Ferrosilicium[3]).

Hier wird die Ferrosiliciumprobe in Salpetersäure unter Zusatz von Flußsäure in Lösung gebracht; vor der späteren Fällung der Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat wird die Flußsäure unschädlich gemacht. Dieses geschieht zum größten Teil durch Eindampfen und, was wesentlich ist, durch Zugabe einer Boraxlösung[4]) vor der Phosphorfällung, wodurch die fällungsverhindernde Wirkung der noch vielleicht vorhandenen Flußsäurereste aufgehoben wird.

Nebenbei sei noch erwähnt, daß auch bei der colorimetrischen Methode zur Bestimmung geringer Mengen von Phosphorsäure[5]) Fluor

---

[1]) Mikrochemie **18**, 272 (1935). – [2]) Diese Ztschrft. **104**, 23 (1936). – [3]) J. Kassler, Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen, S. 122 (1932). – [4]) G. E. F. Lundell und J. I. Hoffman, Ind. Eng. Chem. **15**, 44 (1923); vergl. diese Ztschrft. **85**, 293 (1931). – [5]) Vergl. diese Ztschrft **71**, 268 (1927).

die Blaufärbung von fünfwertigem Molybdän bei Gegenwart von P_2O_5 in entgegengesetztem Sinne, also auch störend, beeinflußt.

Hiernach dürfte der Einfluß des Fluors auf die Phosphorbestimmung nach der Molybdatmethode doch wohl bekannter sein, als man aus der erwähnten Arbeit entnehmen muß.

Diese Feststellung ist Zweck dieser Zuschrift und ich nehme an, daß sie für die Herren Verfasser vielleicht nicht ohne Interesse sein wird.

Beitrag zum Nachweis von Aceton im Harn mit Nitro-p-phenylhydrazin und zur annähernden Bestimmung des Acetons.

Von

W. Dehio.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

[Eingegangen am 27. November 1935.]

Aceton findet sich bekanntlich oft im Harn von Diabetikern und von Fieberkranken. Nach den Lehrbüchern der Harnanalyse soll im normalen Harn der Gehalt an Aceton bis zu 0,01 *g* oder, zusammen mit Acetessigsäure, 3—15 *mg* in der 24stündigen Tagesmenge betragen; schätzt man diese auf 1 *l*, so wären demnach in 1 *ccm* normalem Harn 0,003 bis 0,0015 *mg* Aceton — Acetessigsäure enthalten. Ich habe aber in normalen Harnen niemals Aceton oder Acetessigsäure nachweisen können. Zum Nachweis des Acetons oder der Acetonkörper wird noch in den meisten Laboratorien die Nitroprussidnatriumprobe von E. Legal[1]) in der Ausführung von F. Lange[2]) angewendet, die aber nur bei Vorhandensein größerer Mengen von Acetonkörpern eine positive Reaktion gibt und mehr eine solche auf Acetessigsäure darstellt.

Zum Nachweis von präformiertem Aceton neben Acetessigsäure mit Angabe der annähernden Acetonmenge benutze ich seit längerer Zeit das Nitro-p-phenylhydrazin, das schon von W. A. van Ekenstein und J. J. Blanksma[3]) zur quantitativen Bestimmung des Acetons vorgeschlagen worden ist. Diese Methode ist dann von S. Möller[4]) verbessert worden. Durch die Mikrobechermethode von C. Griebel und F. Weiß[5]) ist zur Ausführung dieser Reaktion ein viel bequemerer und einfacherer Weg gewiesen worden, der auch von H. Kaiser und E. Wetzel[6])

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **22**, 464 (1883). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **46**, 744 (1907). — [3]) E. Späth, Untersuchung des Harnes, 4. Aufl., S. 138 (1912). — [4]) Zentrbl. f. klin. Med. **64**, 207 (1907). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **56**, 158 (1928); vergl. diese Ztschrft. **79**, 237 (1930). — [6]) Süddeutsch. Apoth. Ztg. **70**, 108 (1930).

begangen worden ist. Ohne die Arbeit von Kaiser und Wetzel, die mir erst sehr viel später zugänglich wurde, zu kennen, habe ich ein ganz ähnliches Verfahren eingeschlagen, über das ich hier berichte. Kaiser und Wetzel benutzen Glasbecherchen von 25 *mm* Höhe und 15 *mm* Breite, in welche sie 2 *ccm* des zu untersuchenden und neutralisierten Harnes geben, bedecken die Becherchen mit einem Objektträger, auf dessen Unterseite in die Mitte eines Vaselinringes ein Tröpfchen des Reagenses gegeben wird, und stellen die Becherchen in einem besonderen Gestell in ein Wasserbad von 40° C. Sie erhalten dann bei 0,1% Aceton innerhalb einer Minute, bei 0,01% innerhalb 10—15 Minuten und bei 0,005% in 25—30 Minuten die Krystalle des Aceton-p-nitrophenylhydrazons. Meine Art der Ausführung beschränkt die Dauer des Nachweises auf 10 Minuten und ermöglicht auch eine annähernde Schätzung des Acetons.

Die von mir verwendete Apparatur ist die denkbar einfachste. Ich benutze dazu eine Asbestplatte, die 3 Bohrungen für die Glasbecher und eine für das Thermometer besitzt. Die Asbestplatte hat auch den Vorteil, daß sich die über die Becherchen ragenden Teile der Deckgläser nicht mit Wassertropfen beschlagen. Als Glasbecher benutzt man am besten sogenannte Präparaten- oder Tablettengläser von 5 *cm* Höhe und 15 *mm* Durchmesser mit flachem Boden. Außerdem braucht man ein Becherglas ohne Ausguß, 3 Deckgläser und 3 gewöhnliche oder auch hohlgeschliffene, d. h. mit einer Delle versehene Objektträger. Die Ausführung ist folgende: In das Becherglas gibt man soviel Wasser, daß der Boden der Präparatengläser, die bis zu $^2/_3$ ihrer Höhe in die Asbestplatte eingesetzt werden, gerade in die Oberfläche des Wassers eintaucht, legt die Asbestplatte auf das Becherglas, steckt das Thermometer soweit ein, daß sich nur die Quecksilberkugel im Wasser befindet, und erhitzt bis auf 54—55°, auf welcher Temperatur man weiter erhält. Unterdessen verreibt man etwas Nitro-p-phenylhydrazin mit wenig 15%iger Essigsäure in einer Reibschale, wobei ein Teil ungelöst bleiben muß, und filtriert durch ein kleines Filterchen. Dann gibt man mit Hilfe einer Drahtöse je ein Tröpfchen des Reagenses auf die 3 Deckgläser, pipettiert je 2 *ccm* des zu untersuchenden, gegebenenfalls neutralisierten Harnes in die Glasbecher, steckt sie in die Asbestplatte ein, bis der Boden der Becherchen ins Wasser eintaucht, legt die Deckgläser mit dem Tropfen nach unten auf und bringt dann nach einer Minute das erste, nach 5 Minuten das zweite und nach 10 Minuten das dritte Deckglas auf die Objektträger und kann sich nun unter dem Mikroskop von der Bildung der Krystalle überzeugen, am besten im hängenden Tropfen, der den besten Überblick gestattet. Im Laufe der Zeit mehrfach wiederholte Versuche zeigten, daß auf diese Weise stets gute und gleichmäßige Resultate erhalten werden, wie sie die Mikrophotogramme (Abb. 32—34, S. 419/420) zeigen.

Die Versuche wurden jedesmal in der Weise angestellt, daß 1 *ccm* frisch destillierten Acetons mit Wasser im Meßkolben auf 100 *ccm* aufgefüllt wurde. Von dieser 1%igen Stammlösung wurden durch Verdünnen mit normalem, acetonfreiem Harn 3 Verdünnungen hergestellt, von denen die erste 0,1, die zweite 0,01 und die dritte 0,001 Vol.-% enthielt.

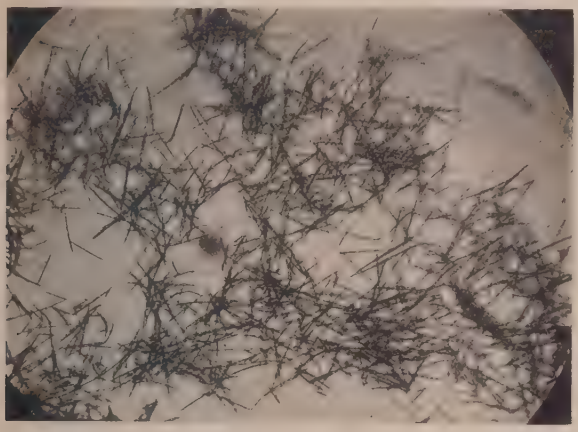


Abb. 32.

Abb. 33.

Abb. 32 zeigt die Krystallbildung bei Verwendung von 2 *ccm* Harn der ersten Verdünnung nach einer Minute, Abb. 33 die der zweiten Verdünnung nach 5 Minuten und Abb. 34 (S. 420) die der dritten Verdünnung nach 10 Minuten langer Einwirkung auf das Reagens (230fache Vergrößerung).

Ein Einfetten der Ränder der Glasbecher oder das Anbringen eines Vaselinringes auf den Deckgläsern habe ich wohl anfangs ausgeführt, später aber unterlassen, ohne je eine Veränderung in der Menge der Krystallbildung zu bemerken. Auf diese Weise läßt sich leicht aus der Schnelligkeit der Krystallbildung sowie aus der Menge der gebildeten Krystalle ein Schluß auf die ungefähre Menge des vorhandenen Acetons ziehen, wobei ja wohl in erster Linie die Menge der in einer Minute und der in 5 Minuten gebildeten Krystalle in Frage kommt. Zum Vergleich habe ich die Nitroprussidnatriumprobe nach Legal in der Modifikation von Lange herangezogen und dabei nur bei einem Gehalt von 0,1% Aceton einen positiven Ausfall der Reaktion beobachtet, während die weniger

Abb. 34.

Aceton enthaltenden Proben sich nicht von den ebenso behandelten normalen Harnen unterschieden. Weiter habe ich noch die von Ph. Fischer[1]) vorgeschlagene Modifikation der Liebenschen Jodoformprobe nach Fischer-Lorber-Horkheimer zum Vergleich ausgeführt, mit der ich bei 0,01% Aceton noch eine schwache, aber doch deutlich sichtbare Trübung innerhalb $^3/_4$ Minuten erhielt; doch waren die Jodoformkrystalle dabei mikrokopisch auch bei 450facher Vergrößerung nicht zu erkennen. Außerdem dürfte diese Reaktion schon wegen der häufig in diabetischen Harnen, besonders in der warmen Jahreszeit, stattfindenden Gärung nicht als sicherer Nachweis anzusprechen sein; bei positivem Ausfall müßte in solchen Fällen stets auch mit Benzoylchlorid auf Alkohol geprüft werden.

Die gebogenen Krystalle des Acetaldehyd-p-nitrophenylhydrazons habe ich noch nie in den von mir untersuchten Harnen finden können.

[1]) Pharm. Zentralhalle 75, 189 (1934).

Zum Schluß gebe ich noch eine kleine Tabelle der Resultate einiger mit der Mikrobechermethode untersuchter Harne im Vergleich mit der Langeschen Probe.

Nr.	Zuckergehalt %	Dichte	nach Lange	Mikrobecher-methode
1	3,13	1,030	0	0
2	3,85	1,028	0	0
3	2,63	1,035	0	0
4	nicht vorhanden	1,032	0	++ innerhalb 5 Min.
5	0,288	1,025	0	0
6	0,9	1,026	+	+++ innerhalb 1 Min.
7	0,07	1,016	0	0
8	1,51	1,029	0	++ innerhalb 5 Min.
9	nicht vorhanden	1,028	0	+ in 10 Min. vereinzelte Krystalle

Aus dieser kleinen Übersicht ersieht man, daß in 9 Harnen (die Nummern 6, 7, und 8 stammen von ein und demselben Patienten) mit der Langeschen Reaktion nur einmal ein positives Resultat erhalten wurde, mit der Nitro-p-phenylhydrazinprobe dagegen 3mal mit 0,01% und mehr Aceton und einmal mit Mengen bis 0,001% gefunden wurde.

J. Bazowski und H. Szancer[1]) geben an, daß sie in 24 Harnproben von 15 Diabetikern mit der Liebenschen Jodoformprobe nur 2mal und mit der Nitroprussidprobe 3mal positive Resultate erhielten, woraus sie den Schluß ziehen, daß präformiertes Aceton sehr selten im Harn vorkommt und sein Vorkommen vorwiegend auf die Zersetzung der Acetessigsäure zurückzuführen ist. Wenn auch letzteres nicht in jedem Fall von der Hand zu weisen ist, so zeigen doch die Arbeiten von Ph. Fischer[2]) und von H. Kaiser und E. Wetzel[3]), daß das Vorkommen von Aceton in Diabetikerharnen gar nicht so selten ist, während es mir, ebenso wie H. Kaiser und E. Wetzel[3]), nie gelungen ist, Aceton in normalen Harnen nachzuweisen. Die Acetessigsäure findet sich im Harn aber zum größten Teil an Natrium oder Ammonium gebunden und ist in Form ihres Salzes recht beständig, wie H. Kaiser, E. Wetzel und D. Beischer[4]) gezeigt haben, es sei denn, daß sie durch Gärung des Harnes oder bei eintretender bakterieller Zersetzung auch mit zerfällt. Jedenfalls kann man aber durch Neutralisation des zu untersuchenden Harnes einen weiteren Zerfall der Säure während der Probe verhindern. Der Analytiker hat in solchem Fall in der eingesandten Probe

[1]) Pharm. Zentralhalle **71**, 4 (1930). — [2]) Süddeutsch. Apoth. Ztg. **70**, 2 (1930). — [3]) Süddeutsch. Apoth. Ztg. **70**, 175 (1930). — [4]) Süddeutsch. Apoth. Ztg. **70**, 152 (1930).

doch nur nachzuweisen, ob neben der Acetessigsäure auch freies Aceton vorhanden ist oder nicht.

Im übrigen möchte ich mir noch vorbehalten, Versuche über die Frage anzustellen, wie schnell sich Aceton bei dem Erwärmen von acetessigsauren Salzen in neutralen oder schwach sauren Harnen bildet und ob der Zerfall der Acetessigsäure auch durch Wasserbakterien, die aus Traubenzucker Säure bilden, beeinflußt wird.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner.

Gasanalyse. Auf die Fehlermöglichkeiten, die bei der Gasanalyse nach der Wärmeleitfähigkeitsmethode durch Druckänderungen eintreten können, hat J. G. M. Bullowa[1]) hingewiesen. Druckschwankungen können vor allem durch Änderungen des Widerstandes von Absorptionsgefäßen herbeigeführt werden, sodaß zweckmäßigerweise der in den Meßzellen herrschende Druck durch Manometer laufend nachgeprüft wird. Tabellen über die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit in Sauerstoff- und Kohlensäureatmosphäre vom Druck sind in der Originalarbeit einzusehen.

Eine modifizierte Pipette für die langsame Verbrennung bei der Gasanalyse an glühendem Platindraht haben D. J. Porter und D. S. Cryder[2]) angegeben. Es kann auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Ein Gerät zur Bestimmung von in Gasen enthaltenen Staubteilchen und Dämpfen haben F. B. Varga und R. H. Newton[3]) beschrieben. Bei diesem werden die Nebel zunächst durch ein Filter aus Glaswolle, die Dämpfe anschließend in einer gekühlten Vorlage aufgefangen, und schließlich wird der Wasserdampf in einem mit Calciumchlorid gefüllten U-Rohr absorbiert.

Das von K. Bunte und W. Litterscheidt[4]) angegebene Verfahren zur Errechnung der Zündgeschwindigkeit von Gasgemischen hat F. Schuster[5]) erheblich vereinfacht. Ferner wird auf funktionelle Zusammenhänge zwischen der maximalen Zündgeschwindigkeit, dem Heizwert, der Dichte, sowie der Ott-Zahl der Gase hingewiesen, so daß aus den letzteren drei Größen gleichzeitig auch die maximale Zündgeschwindigkeit errechnet werden kann.

---

[1]) Instruments **7**, 180 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1094 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 191 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 240 (1935). — [4]) Gas- u. Wasserfach **73**, 837 (1930). — [5]) Gas- u. Wasserfach **77**, 805 (1934).

Die Möglichkeit der Verwendung einer Bunsenflamme als Luftprüfer haben R. Graßberger und A. Luszczak[1]) besprochen. Das Prinzip der Methode besteht darin, eine unter bestimmten Bedingungen erhaltene Bunsenflamme auf die Höhe ihres Flammenkegels zu prüfen, die bei einer Veränderung des Sauerstoff-Stickstoff-Verhältnisses der Verbrennungsluft, bezw. bei deren Verunreinigung ebenfalls verändert wird.

Für die Prüfung der Reinheit von Gasen und unterhalb Zimmertemperatur siedenden Flüssigkeiten hat M. Shepherd[2]) die Verwendung der Methode der isothermen Destillation vorgeschlagen. Bei dieser trennt man je einen Vor- und Nachlauf von der Hauptfraktion ab und bestimmt mittels eines Differentialmanometers die Unterschiede in den Dampfdrucken. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode ist, daß die Dampfdrucke der reinen Substanzen (p^o_A und p^o_B) weit genug auseinander liegen. Nach der Gleichung

$$\Delta X_B = \frac{\Delta p}{(K_B - p^o_A)}$$

kann die Differenz der Molenbrüche X_B der verschiedenen Fraktionen unter Berücksichtigung der Henryschen Konstanten K_B für B berechnet werden. Gegenüber der üblichen isothermen Kondensation oder Verdampfung besitzt diese neue Methode den Vorzug der geringeren Temperaturempfindlichkeit. Ferner ist sie auch für Gemische mit mehr als zwei Bestandteilen anwendbar, nicht dagegen für azeotrope Gemische.

Ein Gerät zum Nachweis explosionsfähiger Gase oder Dämpfe in Luft unterhalb und oberhalb der Explosionsgrenzen hat kürzlich H. F. Görlacher[3]) angegeben. Dieses besteht aus einem hitzebeständigen Rohr aus Eisen, Kupfer oder Quarz, das in einem wärmeisolierenden Gehäuse untergebracht ist und elektrisch auf eine Temperatur erhitzt wird, die höher liegt, als dem Zündpunkt der Gase entspricht. Innerhalb des Rohres befindet sich ferner ein Thermoelement, das mit einem Millivoltmeter verbunden ist. Nach Erreichung konstanter Temperatur führt man die zu prüfende Luft in das Rohr ein, es findet eine stille und zumeist unsichtbare Verbrennung statt, die durch eine Temperatursteigerung auf der Millivoltmeterskala festgestellt werden kann. Thermoelement und Millivoltmeter können auch durch eine Meßvorrichtung zur Ermittlung des Ionisationsstromes, der bei der Verbrennung auftritt, ersetzt werden.

Für die quantitative Bestimmung geringer Mengen von organischen Arsenverbindungen in der Luft hat M. Jurečeк[4]) folgende Methoden vorgeschlagen. Flüchtige Arsenverbindungen werden durch Silicagel adsorbiert; das Gel wird daraufhin in einem Nickel- oder Silbertiegel zunächst mit einer Schicht von Magnesiumoxyd und darauf

[1]) Abh. Gesamtgebiete Hygiene, Heft 15, 1 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 275 (1935). — [2]) Bureau Standards Journ. Research Paper **12**, 185 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2854 (1935). — [3]) Chem. Fabrik **8**, 329 (1935). — [4]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **6**, 468 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 933 (1935).

mit einem Gemisch von Natriumperoxyd und Kaliumcarbonat (1:1) bedeckt. Der Tiegel wird bis auf Dunkelrotglut des Bodens erhitzt, so daß die Arsenverbindungen in das Gemisch destillieren und dort oxydiert werden.

Nichtflüchtige Arsenverbindungen werden in Waschflaschen mit leichtflüchtigen Lösungsmitteln, wie z. B. Äther, absorbiert. Dann destilliert man das Lösungsmittel ab und oxydiert den Rückstand durch Schwefelsäure und Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd.

Die erhaltenen Arsenverbindungen werden daraufhin in der üblichen Weise in Arsenwasserstoff übergeführt; dieser wird colorimetrisch bestimmt.

Ein bewegliches Gerät für die Bestimmung des Benzingehaltes von Erdgasen auf dem Ölfeld hat L. S. Gregory[1]) beschrieben. Das Gas wird mittels eines Kompressors durch eine Aktivkohle-Adsorptionsanlage geleitet, die in einen Kraftwagen eingebaut ist. Beim Abblasen der Kohle wird das Destillat mit fester Kohlensäure gekühlt und mittels fraktionierter Destillation der Anteil an Äthan, Propan, Butan sowie Gasolin ermittelt.

Für die Bestimmung des Benzolgehaltes in Luft haben W. A. Cook und J. B. Ficklen[2]) folgende Methode vorgeschlagen. Die Luftprobe wird mit einer Geschwindigkeit von 2 *l*/Min. durch ein mit Glasperlen gefülltes U-Rohr geleitet, das mit festem Kohlendioxyd gekühlt ist. Das Benzol wird dadurch quantitativ ausgefroren. Darauf erwärmt man das Rohr auf 80—90°, wäscht den Gasstrom mit Wasser und bestimmt nachfolgend das Benzol nach der von den Verfasssern[3]) früher angegebenen Methode mit Wasserstoffsuperoxyd und Ferrosulfat.

Zur Bestimmung des Kohlendioxyds in der Luft haben Y. Kauko, J. Carlberg und V. Mantere[4]) eine genaue Methode zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft beschrieben, die auf folgendem Meßprinzip (Abb. 35, S. 425) beruht. Die zu untersuchende Luft wird zwecks Trocknung durch Türme (2) geleitet, die mit konz. Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthalten; die Luftgeschwindigkeit (etwa 10 *l*/Stde.) wird mittels eines Strömungsmessers (4) gemessen, die Luft durch die Kühlschlangen (7—9) geleitet, im mit konz. Chlorcalciumlösung gefüllten Ballon (15) gesammelt und ihr Volumen durch Abwägen der verdrängten Lösung bestimmt. Die Kühlschlangen (7—9) von etwa 3 *m* Länge und 5 *mm* Außendurchmesser bei 1 *mm* Wandstärke tauchen in ein Bad von flüssiger Luft, so daß die Kohlensäure quantitativ kondensiert wird. Nach Abstellen des Luftstromes verschließt man die Zuleitung bei (6) mittels des Quecksilberverschlusses (5), verbindet die Leitung über den Dreiwegehahn (14) mit einer Wasserstrahlpumpe (16) und evakuiert. Um eine Diffusion von Wasserdampf und von Kohlensäure zu vermeiden, ist bei (13) ein mit Chlorcalcium und Natronkalk beschickter Absorptionsturm zwischengeschaltet. Nunmehr verschließt man die Rohrleitung

[1]) Oil Gas Journ. **33**, Nr. 36, 14, 45 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3877 (1935). — [2]) Journ. ind. Hyg. **17**, 41 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3818 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **95**, 294 (1933). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **223**, 33 (1935).

bei (12) mit Quecksilber und bestimmt mit Hilfe eines Kathetometers den Druck im Manometer (10). Durch Entfernen der Kühlgefäße und Eintauchen der Schlangen (7—9) in einen Thermostaten verdampft die Kohlensäure, deren Druck am Manometer (10) abgelesen wird. Nunmehr taucht man eine dickwandige Capillare (11) in flüssige Luft ein; die Kohlensäure wird darin kondensiert, die Capillare abgeschmolzen und das Gewicht der darin eingeschlossenen Kohlensäure durch Abwägen ermittelt.

Das gleiche Verfahren wird zur Eichung der Apparatur angewandt; da deren Volumen sich je nach der Lage des Quecksilberniveaus verändert, ist stets von einer bestimmten Nullstellung auszugehen und alle gemessenen Drucke müssen auf dieses Volumen reduziert werden. Die

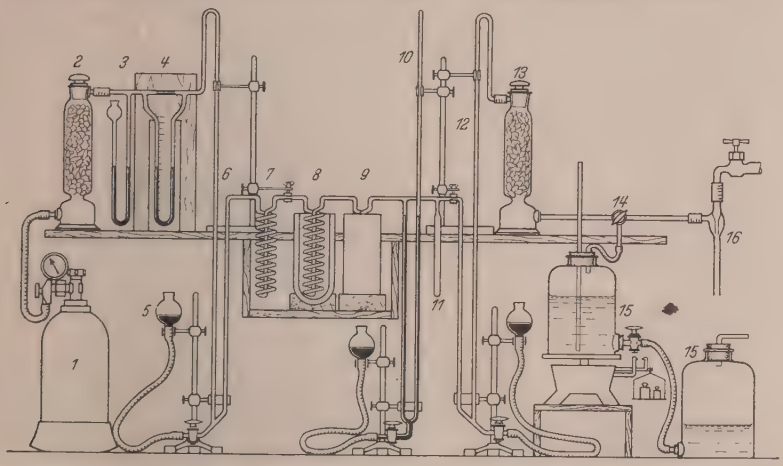


Abb. 35.

1. CO_2 + Luftmischung. 2. Gastrockner. 3. Sicherheitsventile. 4. Differentialmanometer. 6., 12. Quecksilberverschluß. 7., 8., 9. Kühlschlange. 10. Manometer. 11. Capillare. 13. Natronkalkturm. 15. Gassammler auf der Waage. 16. Wasserstrahlpumpe.

Ablesungen während des Versuchs werden wie folgt rechnerisch ausgewertet:

a = in der Capillare kondensierte Kohlensäuremenge in Mol.

P_1 = Druck von Luft + CO_2 beim Volumen v_0 und der Temperatur T_0 vor der Kondensation.

P_2'' = Druck von Luft und restlichem Kohlendioxyd beim Volumen v' und der Temperatur T_0 nach der Kondensation.

P_2 = Druck von Luft und restlichem Kohlendioxyd beim Volumen v_0 und der Temperatur T_0 nach der Kondensation.

$b_2 = v_0 - v'$.

p_1'' = Druck von Luft und CO_2 des zu untersuchenden Gases beim Volumen v'' und der Temperatur T_0.

p_1 = Druck von Luft und CO_2 des zu untersuchenden Gases beim Volumen v_0 und der Temperatur T_0.

$B_2 = v_0 - v''$.

p_0' = Druck der Luft beim Volumen v''' und der Temperatur T_0.
p_0 = Druck der Luft beim Volumen v_0 und der Temperatur T_0.
$B_1 = v_0 - v'''$.

Die fettgedruckten Größen sind hierbei experimentell gemessen worden.

Bei der Kondensation ist der Druck von P_0 auf P_2 bei v_0 und v_2 gesunken.

Man erhält somit:

$$a = \frac{P_1 - P_2}{RT} \cdot v_0.$$

Ferner gilt:

$$P_2 = \frac{v_0 - b_2}{v_0} \cdot P''.$$

Daraus ergibt sich:

$$v_0 = a \cdot \frac{R \cdot T}{P_1 - P_2''} - b_2 \frac{P_2''}{P_1 - P_2''}.$$

Mittels der weiteren Gleichungen:

$$p_0 = p_0' \frac{v_0 - B_1}{v_0} \text{ und } p_1 = p_1' \frac{v_0 - B_2}{v}$$

und wenn mit n die Kohlensäure der Luft in Molen angegeben wird, erhält man:

$$n = a \cdot \frac{p_1' - p_0'}{P_1 - P_2''} - \frac{p_1' - p_0'}{P_1 - P_2''} \cdot \frac{b_2 \cdot P_2''}{R \cdot T} - \frac{p_1' \cdot B_2}{R \cdot T} + \frac{p_0' \cdot B_1}{R \cdot T}.$$

Wenn das Niveau der Quecksilbersäulen in den Quecksilberverschluß- und Manometerröhren auf eine bestimmte Null-Lage eingestellt wird, werden b_2, B_1 und B_2 gleich Null und $P_2'' = P_2$, $p_1' = p_1$ und $p_0' = p_0$, und die Rechnungen gestalten sich erheblich einfacher. In diesem Fall wird n wie folgt berechnet:

$$n = a \cdot \frac{p_1 - p_0}{P_1 - P_2}$$

$$\frac{dn}{n} = \frac{da}{a} + \frac{d(p_1 - p_0)}{p_1 - p_2} - \frac{d(P_1 - P_2)}{P_1 - P_2}.$$

Bei einem Kohlensäuregehalt der Luft von etwa 0,02% beträgt der Fehler nur etwa 0,33%, die Methode ist somit als außerordentlich genau und zuverlässig anzusprechen. Infolge der Umständlichkeit ihrer Durchführung ist sie jedoch im allgemeinen nur zur Nachprüfung der Genauigkeit einfacherer Methoden geeignet.

Für die Bestimmung geringer Mengen Kohlensäure (0—2%) in Luft hat M. L. Jean[1]) ein Gerät beschrieben, das aus einer Jüptnerschen 100 *ccm* fassenden Bürette[2]) und einer üblichen Absorptionspipette mit Spiralwindungen besteht. Die einzige Neuerung bei dem Gerät besteht darin, daß oberhalb der Absorptionspipette ein kleiner Wasserbehälter angeordnet ist, aus dem bei entsprechender Hahnstellung das

[1]) Bull. soc. chim. de France [5] **2**, 283 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **23**, 54 (1884).

Zuleitungsrohr zwischen der Bürette und der Pipette mit Wasser ausgespült werden kann.

Für die Bestimmung der Kohlensäure und zum Nachweis von Kohlenoxyd in der Luft leitet man nach S. Mihaéloff[1]) die Luft durch ein unten spitz zulaufendes Absorptionsgefäß, das im ersteren Fall mit einer, mit Phenolphthalein angefärbten 0,001 n-Natriumcarbonatlösung und im zweiten Fall mit einer Palladiumchlorürlösung gefüllt ist. Man beobachtet die Entfärbung, bezw. Braunfärbung der Lösung.

Eine gasanalytische Methode zur Bestimmung von Kohlensuboxyd neben Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff haben A. Klemenc, R. Wechsberg und G. Wagner[2]) mitgeteilt. Diese beruht darauf, daß Kohlensuboxyd in Berührung mit Wasser in wenigen Stunden quantitativ in Malonsäure übergeführt wird, die daraufhin titriert werden kann. Die Kohlensäure wird in dem restlichen Gas in der üblichen Weise titrimetrisch oder colorimetrisch bestimmt. Bei sehr geringen Konzentrationen werden beide Gase gemeinsam ausgefroren und daraufhin durch Destillation bei — 130 bis — 125° getrennt. Dieser enge Temperaturbereich muß sehr genau eingehalten werden, da nur in diesem beide Gase in fester Form vorliegen und in der flüssigen Phase beide Gase ineinander löslich sind, wodurch eine Trennung derselben bei partieller Verdampfung unmöglich ist. Einzelheiten über die Versuchsmethodik sind in der Originalarbeit nachzusehen.

Die Genauigkeit der Bestimmung kleiner Kohlenoxydmengen mittels des Draegerschen Kohlenoxydmessers hat E. Hofmann[3]) durchgeführt. Dabei zeigte es sich, daß in Gegenwart von Wasserstoff die berechneten Werte infolge einer teilweisen Verbrennung des letzteren zu hoch ausfallen; ferner hinken die Ergebnisse bei raschem Wechsel der Kohlenoxyd-Konzentration nach. Im einzelnen werden in der Originalarbeit noch Maßnahmen für die Erzielung einer höchsten Genauigkeit bei sehr geringen Kohlenoxyd-Konzentrationen durch eine geeignete Vorbehandlung, Wärmeschutz und entsprechende Einstellung des Draegerapparates beschrieben.

Bei der Bestimmung geringer Kohlenoxydmengen mittels der Jodpentoxydmethode hat O. Fischinger[4]) darauf hingewiesen, daß auch vollkommen kohlenoxydfreie Luft aus Jodpentoxyd unter den gleichen Versuchsbedingungen Spuren von Jod freimacht. Es sind daher unter gleichen Verhältnissen genaue Blindbestimmungen durchzuführen.

Für die Bestimmung geringer Mengen Kohlenoxyd als Kohlenoxyd-Hämoglobin haben R. Goubau und J. Eeckhout[5]) folgende Methode vorgeschlagen: Als Absorptionslösung dient eine Lösung von 0,5 *ccm* Ochsenblut in 100 *ccm* einer 0,1%igen Natriumcarbonat-

[1]) Ann. Hyg. publ., ind. sociale [N.S.] **13**, 22 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3014 (1935). — [2]) Monatsh. f. Chem. **65**, 405 (1935). — [3]) Abh. Gesamtgebiete Hyg. Heft 18, 37 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3014 (1935). — [4]) Abh. Gesamtgebiete Hyg. Heft 19, 61 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3014 (1935). — [5]) Naturwetensch. Tijdschr. **16**, 117 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 599 (1935).

lösung, der noch 10 *ccm* Alkohol zugesetzt werden. Als Vergleichslösung wird eine Kongorotlösung verwendet, die durch Vermischen von 2.34 *ccm* einer 0.1%igen Lösung des Farbstoffes mit 100 *ccm* eines Puffergemisches hergestellt wird, das 0.5 *g* Essigsäure und 1.6 *g* Natriumacetat im Liter enthält und deren Wasserstoff-Ionen-Konzentration 5.04 beträgt. Von der Gesamtlösung werden 20 *ccm* mit 0.4 *ccm* einer 0.5 n-Salzsäurelösung angesäuert. Da für die Wellenlängen mit gleicher Extinktion die Absorptionskurven sich schneiden, genügt es demnach, mit Hilfe eines Spektralphotometers diesen Schnittpunkt zu ermitteln, um die Absorptionskurve der zu prüfenden Lösung zu erhalten. Es wird zunächst die Wellenlänge bestimmt, für die die Extinktion der mit Hydrosulfit reduzierten Blutlösung gleich der der Kongorotlösung ist. Darauf bestimmt man von Hämoglobin-Kohlenoxydhämoglobin-Gemischen in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen die Schnittpunkte der Absorptionskurven der Blutlösungen und der Kongorotlösungen. Der Gehalt der ersteren an Kohlenoxyd-Hämoglobin kann auf diese Weise mit einem Fehler von etwa 2% ermittelt werden, der Kohlenoxydgehalt in dem zu untersuchenden Gas läßt sich somit auf weniger als 1×10^{-5} genau bestimmen.

Im Rahmen gasanalytischer Arbeiten haben H. Brückner und W. Gröbner[1]) kritische Untersuchungen über die Bestimmung von Kohlenoxyd mit verschiedenartigen Kupferchlorürlösungen durchgeführt. Die Bestimmung des Kohlenoxyds in der technischen und exakten Gasanalyse erfolgt allgemein durch Absorption in saurer oder ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. Bei einem Vergleich der in der Literatur angegebenen Vorschriften über deren Herstellung zeigen sich jedoch in den Konzentrationsverhältnissen sehr erhebliche Unterschiede. Die Verfasser haben es daher unternommen, mittels einer neu entwickelten statischen sowie einer dynamischen Methode die Absorptionsgeschwindigkeit und das Gesamtaufnahmevermögen von Kohlenoxyd in Kupferchlorürlösungen verschiedenster alkalischer, neutraler und saurer Zusammensetzung zu untersuchen. Dabei zeigte es sich, daß sowohl hinsichtlich der Absorptionsgeschwindigkeit als auch des Gesamtaufnahmevermögens eine Kupferchlorürlösung, die auf je 1 Mol. Kupferchlorür 4 Mol. Ammoniumchlorid enthält, die besten Eigenschaften aufweist. Für den Gebrauch einer derartigen neutralen Lösung für gasanalytische Untersuchungen wird daher folgende Arbeitsvorschrift gegeben: 110 *g* Kupferchlorür und 235 *g* Ammoniumchlorid werden in eine 1 *l* fassende Glasstöpselflasche eingewogen; die Flasche wird mit Stickstoff ausgespült und darauf mit 780 *ccm* Wasser aufgefüllt. Man erhält 1000 *ccm* einer gebrauchsfertigen Absorptionslösung. Um eine Oxydation von Kupferchlorür durch Luftsauerstoff auszuschließen, wird in die Lösung eine Kupferspirale oder ein Stück frisch reduziertes Kupferdrahtnetz gegeben. Diese neutrale wasserhelle Lösung ist vollkommen lichtbeständig und besitzt gegenüber den salzsauren oder ammoniakalischen Lösungen den Vorzug, daß keine Salzsäure- oder Ammoniakdämpfe in den Gasraum übertreten, deren Entfernung andernfalls ein

[1]) Gas- u. Wasserfach **78**, 269 (1935).

nachfolgendes Einleiten des Restgases in eine mit Kalilauge oder verdünnter Schwefelsäure gefüllte Pipette erforderlich macht. Etwas schlechtere Absorptionseigenschaften besitzen die salzsauren Kupferchlorürlösungen, bei denen eine Salzsäure-Konzentration von 20% (molares Verhältnis CuCl : HCl = 1:9) die besten Ergebnisse zeitigte. Ammoniakalische Kupferchlorürlösungen sind selbst den salzsauren sowohl hinsichtlich der Absorptionsgeschwindigkeit als auch des Gesamtaufnahmevermögens unterlegen. Diese auf statischem Wege erhaltenen Ergebnisse wurden durch weitere Versuche auf dynamischer Grundlage bestätigt.

Im Anschluß daran haben H. Brückner und A. Bloch[1]) kritische Untersuchungen über die Bestimmung von Sauerstoff mit alkalischen Trioxybenzol- und Natriumhydrosulfitlösungen in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen veröffentlicht. Mittels der gleichen Methoden wie bei der Arbeit von Brückner und Gröbner[2]) wurden folgende Ergebnisse erhalten: Das optimale gewichtsmäßige Konzentrationsverhältnis Pyrogallol zu Kaliumhydroxyd beträgt 1:1,5. Bei den zumeist in der Praxis gebräuchlichen, stärker alkalischen Lösungen oder bei Ersatz des Kaliumhydroxyds durch Natriumhydroxyd ist die Absorptionsgeschwindigkeit erheblich geringer. Das Gesamtaufnahmevermögen dieser günstigsten Lösung beträgt rund 1.5 Mol. Sauerstoff je Mol. Pyrogallol. Nachteilig bei der Anwendung von Pyrogallol-Lösungen im allgemeinen ist die Kohlenoxydbildung, die bei mehr als etwa 20% Sauerstoffgehalt im Gas eintritt und die umso höher ist, je langsamer das Gas durch die Absorptionslösung perlt. Bei Sauerstoffbestimmungen im Orsatapparat hat das Durchleiten der Gasprobe demnach möglichst rasch zu erfolgen. Gleichzeitig Kohlenoxyd enthaltende Gase mit mehr als 25% Sauerstoffgehalt können daher mit Pyrogallol nicht untersucht werden: bei kohlenoxydfreien Gasen ist hinterher das gebildete Kohlenoxyd aus dem Gasrest zu entfernen. Im einzelnen betrug mit technisch reinem Sauerstoff die Kohlenoxydbildung beim schnellen Durchleiten der Gasprobe 0,6 *ccm*, bei langsamem Durchperlen durch die Absorptionslösung dagegen 2.4 *ccm* je 100 *ccm* Sauerstoff. Mit Luft wurde bei langsamem Durchleiten eine Kohlenoxydbildung von 0,2—0,3 *ccm*, bei schneller Arbeitsweise eine solche von 0,1 *ccm* erhalten.

Diese Nachteile werden bei Anwendung einer alkalischen Oxyhydrochinonlösung (1. 2. 4-Trioxybenzol) mit dem optimalen Konzentrationsverhältnis Oxyhydrochinon : Alkali = 1:5.5 in Übereinstimmung mit den Angaben von F. Henrich[3]) vermieden. Deren Absorptionsgeschwindigkeit und Gesamtaufnahmevermögen für Sauerstoff sind nur wenig geringer als die von Pyrogallol, dagegen findet keine Kohlenoxydabspaltung statt. Nachteilig für die Verwendung von Oxyhydrochinon ist nur dessen höherer Anschaffungspreis.

Die Absorptionsgeschwindigkeit von alkalischer Hydrosulfitlösung für Sauerstoff ist im Vergleich zu der von Pyrogallol- und Hydrochinon-

[1]) Gas- u. Wasserfach **78**, 645 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **104**, 428 (1936). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **48**, 2006 (1915); vergl. diese Ztschrft. **57**, 549, 550, 552 (1918).

lösungen wesentlich geringer. Dies beruht auf der Notwendigkeit, der Lösung einen stärkeren Alkaliüberschuß zuzufügen, um die Abspaltung von Schwefeldioxyd zu verhindern. Auch der große Preisunterschied zwischen Pyrogallol und Hydrosulfit wird durch das geringere Gesamtabsorptionsvermögen des Hydrosulfits wesentlich ausgeglichen.

Spuren von Sauerstoff lassen sich nach einer Notiz von G. H. Damon[1]) leicht auf folgendem Wege nachweisen. Die Fluorescenzfarbe von reinem Acetondampf ist intensiv grün, in Gegenwart geringer Spuren von Sauerstoff schlägt sie dagegen sofort nach schwach Blau um. Die untere Erfassungsgrenze des Sauerstoffs beträgt bei dem in der Originalarbeit näher beschriebenen Untersuchungsgerät ein Mikromol; die Reaktion wird ferner durch Wasserdampf, Kohlenwasserstoffe, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Halogene nicht gestört.

Mittels Phosphorescenztilgung der Trypaflavinadsorbate kann nach einer Mitteilung von H. Kautsky und A. Hirsch[2]) Sauerstoff noch bei Drucken von einigen Zehntausendstel Millimetern Quecksilber nachgewiesen werden. Farbstoffadsorbate fluorescieren nicht nur wesentlich heller als entsprechende Lösungen, sondern die angeregten Farbstoffmoleküle besitzen in den Adsorbaten vielfach eine derartig lange Lebensdauer, daß sie bei nur kurzer Belichtung sekundenlang hell nachleuchten. Auffallend schön und langdauernd ist die Phosphorescenz der Farbstoffe Trypaflavin, Euchrysin 3R und Uranin, deren Sauerstoffempfindlichkeit ungefähr gleich ist. Die Herstellung des Farbstoffadsorbates erfolgt derart, daß 10 *g* Silicagel mit 95 *ccm* Wasser und 5 *ccm* einer 5 millimolaren Standard-Farbstofflösung behandelt werden. Die Gleichgewichtseinstellung der Adsorption wird durch eintägiges Erwärmen des Ganzen auf dem Wasserbad befördert; daraufhin saugt man ab, wäscht das Gel mehrere Male mit destilliertem Wasser aus und trocknet es im Trockenschrank. Die Entfernung des restlichen Wassergehaltes im Gel erfolgt durch Erhitzen auf 130—150° im Hochvakuum. Das glasklare Adsorbat ist hellgelb gefärbt und fluoresziert stark grün. Für die Erregung der Fluorescenz genügt eine etwa 2 Minuten lange Belichtung mit einer Liliputbogenlampe (Leitz, 220 Volt, 5 Amp.), worauf das Nachleuchten eines richtig hergestellten Adsorbats etwa 5—10 Sekunden andauert und den Eindruck einer homogen hell leuchtenden Fläche machen soll. Die Anwendung des Adsorbats erfolgt in einem Gefäß, das einer Ente ähnelt und auf beiden Seiten mittels eines Glasstopfens verschlossen werden kann.

In das Untersuchungsgerät läßt man daraufhin abgemessene Mengen des zu untersuchenden Gases einströmen und bestimmt, ob eine Verkürzung der Regenerationszeit nach der Belichtung des Adsorbats eintritt.

Über die Bestimmung des Ozons bei sehr geringer Konzentration haben E. Briner und H. Paillard[3]) kürzlich berichtet. Zur Absorption des Ozons eignet sich vor allem eine 20%ige Kaliumjodidlösung, worauf das freigemachte Jod durch Titration bestimmt wird.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 133 (1935). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **222**, 126 (1935). — [3]) Helv. Chimica Acta **18**, 234 (1935).

Diese Methode ist anwendbar bis herab zu Ozonkonzentrationen von 0,001%, wobei der Fehler $\pm 5\%$ nicht überschreitet. Nicht anwendbar zur Absorption sind Arsenitlösungen oder Gemische von Arsenit- und Kaliumjodidlösungen.

Das von R. E. Liesegang vorgeschlagene Glockenverfahren zur Bestimmung des Schwefelgehaltes in der Atmosphäre hat Olga Waldbauer[1]) bei Luftuntersuchungen in Budapest als sehr geeignet festgestellt.

Ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur analytischen Bestimmung von Schwefelsäurenebeln in Röst- und Kontaktgasen der Schwefelsäure-Industrie hat kürzlich R. Kraus[2]) angegeben. Dieses beruht auf der bekannten Tatsache, daß Nebel durch sich kondensierenden Wasserdampf niedergeschlagen werden. Der zu untersuchende Gasstrom wird daher zunächst bei nahe 100° mit Wasserdampf gesättigt und darauf durch eine gekühlte Zone geleitet, in der die Säurenebel kontinuierlich nach Beschwerung mit dem sich kondensierenden Wasserdampf niederfallen. Es wird somit ein vollkommen von Schwefeltrioxyd befreiter, jedoch noch sämtliches Schwefeldioxyd enthaltender Restgasstrom erhalten, in dem das Schwefeldioxyd nach Adsorption in Lauge bestimmt werden kann, während in dem durch Kondensation niedergeschlagenen Wasser die Schwefelsäure durch Titration mit Lauge oder durch Fällung mit Bariumchlorid ermittelt wird.

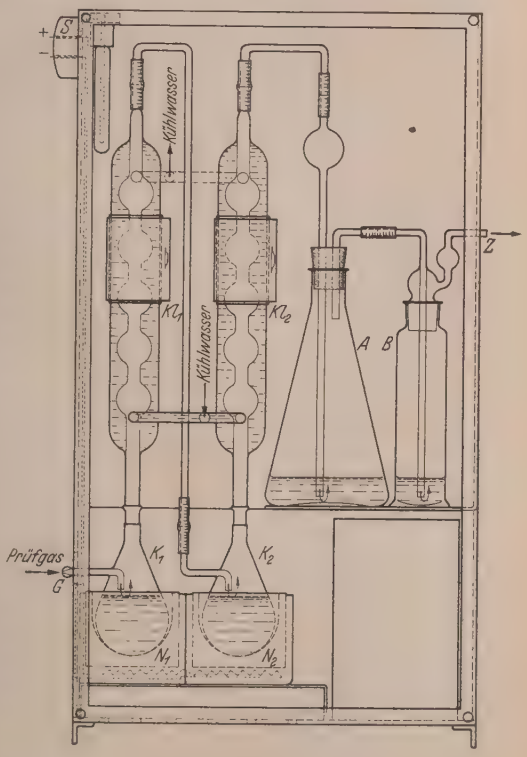


Abb. 36.

Das hierfür vorgeschlagene Gerät ist in Abb. 36 wiedergegeben.

Zu Beginn der Untersuchung beschickt man die Kölbchen K_1 und K_2 mit je 130—150 *ccm* destilliertem Wasser, den Kolben A mit 200 *ccm*

[1]) Gesundh.-Ing. **58**, 160 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3817 (1935). — [2]) Angew. Chem. **48**, 227 (1935).

und die Waschflasche B mit 20 *ccm* n-Natronlauge. Nach Anschluß der Kühler Kl_1 und Kl_2 an die Kaltwasserleitung erhitzt man das Wasser in K_1 und K_2 zum Sieden. Daraufhin leitet man von G aus das Prüfgas durch das Gerät hindurch mit einer Geschwindigkeit von etwa 50 bis 150 *ccm*/Min. Bei dieser Gasgeschwindigkeit kann mit dieser Beschickung ein Analysendurchschnitt für eine Betriebszeit von 10 Stunden ermittelt werden. Das Restgas wird in einem Aspirator gesammelt und sein Volumen durch Messen der ausgeflossenen Wassermenge bestimmt. Nach der Entnahme der Gasprobe saugt man noch etwa 10 Minuten lang Luft mit gleicher Geschwindigkeit durch das Gerät, um die letzten Anteile an Schwefeltrioxyd und Schwefeldioxyd zur Adsorption zu bringen.

Zur Bestimmung des Schwefeltrioxyds wird der Inhalt der Kondensationskölbchen K_1 und K_2 durch Filtrieren vom ungelösten Flugstaub getrennt; im Filtrat wird die Schwefelsäure durch Titration oder durch Fällung mit Bariumchlorid bestimmt.

Zur Bestimmung des Schwefeldioxyds wird der Inhalt der Absorptionsgefäße A und B auf 1000 *ccm* aufgefüllt; 50 *ccm* der Lösung werden mit Brom oxydiert, die Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure gravimetrisch als Bariumsulfat bestimmt.

Eine Rücktitration der überschüssigen Natronlauge ist nicht möglich, da ein Teil des Schwefeldioxyds bereits durch den Sauerstoffgehalt des Restgases zu Sulfat oxydiert wird.

Das Restgas wird daraufhin nach einer der üblichen Methoden auf seinen Sauerstoffgehalt gasanalytisch untersucht.

Eine Schnellmethode für die Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes in Gasgemischen haben P. Woog, R. Sigwalt und J. de Saint-Mars[1]) ausgearbeitet. Diese beruht auf folgendem Prinzip. Es werden zunächst Reagenspapierstreifen durch Eintauchen von Filtrierpapierstreifen der Größe 8×3 *mm* in eine Lösung, bestehend aus 10 *g* konz. Bleiacetatlösung, 50 *ccm* Glycerin von 30° Bé und 50 *ccm* Wasser und nachfolgendes Trocknen dieser Blättchen auf Filtrierpapier hergestellt. Der geringe Glyceringehalt des Papiers genügt für die Einhaltung des erforderlichen Feuchtigkeitsgehaltes. Je ein Reagenspapier wird daraufhin in starkwandige Reagensgläser von 12—13 *mm* Durchmesser und 100 *mm* Länge eingelegt, die Röhrchen werden luftleer gepumpt und abgeschmolzen.

Zur Prüfung des Schwefelwasserstoffgehaltes eines Gases bricht man die Spitze einer derartigen Ampulle ab, läßt das Gas einströmen, verschließt die Öffnung mit einem Wattebausch und schüttelt die Ampulle etwa 15 Sekunden lang. Nunmehr vergleicht man die Färbung des Reagenspapiers mit Standardfärbungen, die mit bekannten Schwefelwasserstoffkonzentrationen erhalten worden sind und in Ampullen gleicher Art aufbewahrt werden. H. Brückner.

[1]) Bull. soc. chim. de France [5] **2**, 1214 (1935).

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. M. Hartmann.

Wismut. Für die Bestimmung von Wismut in unreinen Erzen, Hüttenprodukten usw. gibt C. Boy[1]) eine Arbeitsweise bekannt, die sich an eine in den „Ausgewählten Methoden" des Chemiker-Fachausschusses enthaltene Vorschrift anlehnt, aber genauer ist und weniger Zeit beansprucht als diese.

Nach der neuen Vorschrift, die nur für Materialien bestimmt ist, die nicht viel Wolfram oder Molydän enthalten, wird 1 *g* Substanz im Eisentiegel mit Natriumsuperoxyd unter Zusatz von etwas Natriumhydroxyd geschmolzen. Die Schmelze wird mit Wasser aufgeweicht, mit Salzsäure angesäuert und mit weiteren 50 *ccm* Salzsäure (D 1,19) versetzt. Die ungefähr 500 *ccm* betragende Flüssigkeit wird etwa 1 Stunde lang in mäßiger Wärme mit Ferrum hydrogenio reductum behandelt. Die metallische Ausscheidung, die neben Kupfer, Antimon und Arsen das gesamte Wismut enthält, wird auf ein mit Eisenpulver bestreutes Filter abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und in das Fällungsgefäß zurückgespritzt, worin sie, ebenso wie das auf dem Filter hängen Gebliebene, mit Salzsäure und etwas Kaliumchlorat in Lösung gebracht wird. Die Lösung kocht man zur Vertreibung des Chlors, stumpft sie mit Ammoniak ab und sättigt sie mit Schwefelwasserstoff. Die ausgeschiedenen Sulfide werden abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, das Schwefelwasserstoff und etwas Schwefelsäure enthält, und in das Fällungsgefäß zurückgespritzt, wo sie mit 50 *ccm* Natriumsulfidlösung aufgekocht werden (50%ige Lösung von Natriumsulfid, in der 1—2 *g* Schwefel gelöst wurden). Man läßt über Nacht warm stehen, filtriert durch das vorher benutzte Filter und wäscht mit heißem, natriumpolysulfidhaltigem Wasser aus. Zu dem Filtrat setzt man etwa 20 *g* Ammonsulfat und filtriert den etwa entstehenden Niederschlag ab. Beide Sulfidniederschläge mit den Filtern werden nunmehr mit 30 *ccm* Salpetersäure übergossen und nach Zusatz von 40 *ccm* Schwefelsäure (1 : 1) eingedampft, bis reichlich Schwefelsäuredämpfe weggehen und die Flüssigkeit sich schwärzt. Dann erhitzt man weiter unter tropfenweisem Zusatz eines Gemisches von 2 Teilen konz. Salpeter- und 1 Teil konz. Schwefelsäure, bis die Lösung wasserhell geworden ist. Darauf verdünnt man in bekannter Weise zuerst mit heißer Schwefelsäure (1 : 1), dann mit schwefelsäurehaltigem Wasser, kocht auf, läßt abkühlen und filtriert etwa ausgeschiedenes Bleisulfat ab. Die Lösung wird mit Ammoniak abgestumpft und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das ausgeschiedene Wismutsulfid wird abfiltriert, ausgewaschen und in das Fällungsgefäß zurückgespritzt. Die auf dem Filter gebliebenen Reste löst man mit heißer verdünnter Salpetersäure dazu und erhitzt, bis der abgeschiedene Schwefel rein gelb ist. Man macht nun die übliche Fällung mit Ammoncarbonat d. h. man versetzt die salpetersaure Lösung mit Ammoniak, bis sie eben anfängt sich zu trüben,

[1]) Metall u. Erz **32**, 163 (1935).

dann mit genügend Ammoncarbonat und kocht, bis der Geruch nach Ammoniak fast verschwunden ist. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit heißem, etwas Ammoncarbonat enthaltendem Wasser ausgewaschen und in heißer verdünnter Salpetersäure gelöst. Der zurückbleibende gelbe Schwefel wird abfiltriert; im Filtrat wird die Fällung mit Ammoncarbonat wiederholt. Der wieder abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag von basischem Wismutcarbonat wird getrocknet und vom Filter getrennt. Dieses verascht man vorsichtig im Porzellantiegel, oxydiert die Asche mit Salpetersäure, fügt den getrockneten Niederschlag hinzu, glüht wie üblich und bringt das Wismutoxyd (Bi_2O_3) zur Wägung.

Alle im Analysengang anfallenden Filter behandelt man mit einem Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch, dampft dieses ein usw. bis es wasserhell geworden ist, und prüft die stark abgerauchte schwefelsaure Lösung colorimetrisch auf Wismut.

Die von Mitgliedern des Chemiker-Fachausschusses nachgeprüfte Methode ergab bei der Analyse eines Musters von bleihaltigen Wismutrückständen (mit etwa 3% Sn, 2% Sb, 5% Cu und 15% As als Hauptverunreinigungen) im Mittel 44,52—44,53—44,78 und 44,70% Wismut. Die Analyse nach den „Ausgewählten Methoden" des Chemiker-Fachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute[1]) ergab mit den angeführten Zahlen die beste Übereinstimmung, die Fällung des Wismuts mit Eisenpulver verläuft also quantitativ.

Auf Grund einer Nachprüfung der verschiedenen Wismutbestimmungsmethoden empfiehlt P. Farini[2]) die bei gleicher Genauigkeit am einfachsten auszuführende Phosphatmethode vor der Oxyd-Selenit und o-Oxychinolinjodidmethode. Die letztere ergab aber volumetrisch die besten Werte.

Die Löslichkeit von Wismutorthophosphat wurde von K. A. Jensen[3]) bei verschiedenen Konzentrationen von Chlor-Ion, Wasserstoff-Ion und Phosphat-Ion bestimmt, wobei sich zeigte, daß die Löslichkeit annähernd proportional der dritten Potenz der Chlor-Ionen, der zweiten Potenz der Wasserstoff-Ionen- und abhängig von der Phosphat-Ionen-Konzentration ist. Er folgert daraus, daß die Reaktion bei der Lösung des Wismutphosphats in Gegenwart von Salzsäure in der Hauptsache unter Bildung des Trichlorphosphatkomplexes nach dem Schema $BiPO_4 + 2H^+ + 3Cl^- \longrightarrow \left(Bi\begin{matrix}Cl_3\\H_2\end{matrix}PO_4\right)$ verläuft. Für jedes Molekül $BiPO_4$, das in Lösung geht, verschwinden also 3 Chlor-Ionen und 2 Wasserstoff-Ionen aus der Lösung.

Die Flüchtigkeit des Wismuts bei hohen Temperaturen ist die Grundlage der Spiegelmethode von E. W. Colbeck, S. W. Craven und W. Murray[4]), um kleinste Mengen von Wismut in metallischem Kupfer zu bestimmen.

[1]) 2. Aufl., S. 281 (1931). — [2]) Boll. Chim. Farm. **73**, 284 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1340 (1934). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **219**, 238 (1934). — [4]) Analyst **59**, 395 (1934).

Man benötigt hierzu einen elektrisch geheizten, waagrecht stehenden Röhrenofen mit einem Thermoelement, mit dem die in der Mitte des Ofens herrschende Temperatur gemessen wird, eine 90 *cm* lange, an einem Ende auf 0,6 *mm* ausgezogene Verbrenungsröhre aus klarem Quarzglas von 22 *mm* innerem Durchmesser, Verbrennungsschiffchen aus feuerfestem Ton und eine Wasserstoffanlage mit Geschwindigkeitsmesser.

Ausführung: Ein Teil des Kupfermusters in Form kleiner Bohr- oder Feilspäne bringt man in einem Verbrennungsschiffchen in das Rohr, bezw. die Ofenmitte und leitet trocknen Wasserstoff mit einer Geschwindigkeit von 18 *l* in der Stunde durch das Rohr. Nachdem die Luft vertrieben ist, wird der Wasserstoff an dem verjüngten Rohrende entzündet und der Ofen auf 1060° C gebracht, welche Temperatur 1 Stunde beibehalten wird. Nach dieser Zeit wird der Strom abgeschaltet, dann werden die Wasserstoffzufuhr und der Verschluß am Rohreingang abgenommen. Es tritt eine kleine Explosion ein, nach welcher das Schiffchen aus der Röhre entfernt und diese zum Abkühlen aus dem Ofen gezogen wird. Über das ausgezogene Rohrende schiebt man ein mit einem Stück Glasstab verschlossenes Stück Gummischlauch und löst dann den im Rohr gebildeten Wismutspiegel mit möglichst wenig konz. Salpetersäure auf. Man läßt die Wismutlösung ab, spült mit destilliertem Wasser nach und bringt das Ganze auf Volumen. In je 100 *ccm* dieser Lösung dürfen nicht mehr als 2 *ccm* konz. Salpetersäure enthalten sein. Ein aliquoter Teil dieser Wismutlösung wird in einem Neßlerrohr mit 5 *ccm* zu ¼ gesättigter Lösung von Schwefeldioxyd und 5 *ccm* 2%iger Kaliumjodidlösung versetzt. In ein zweites Neßlerrohr gibt man die gleichen Mengen dieser Reagenzien und ebensoviel Salpetersäure wie in dem Analysenteil enthalten sind und füllt beide Rohre auf 100 *ccm* auf. In das Vergleichsrohr gibt man nun so viel einer n-Wismutlösung (1 *ccm* = 0,1 *mg* Bi), daß Farbengleichheit besteht. Nach dem Vergleich gibt man in beide Rohre etwas Stärkelösung, die keine Bläuung hervorrufen darf. Wenn dies doch eintritt, wiederholt man den Versuch unter Zusatz von mehr Schwefeldioxyd.

Wenn das Kupfer nicht in feinkörniger Form vorliegt oder nicht in diese zu bringen ist, muß die Temperatur des Ofens auf 1100—1120° C gesteigert werden. Nach der einstündigen Versuchsdauer läßt man im Wasserstoffstrom auf wenigstens 1084° C abkühlen und verfährt dann wie vorher. Das vorher geschmolzene Kupfer spritzt dann nicht mehr.

Die Verfasser haben ihre Methode mit Bi-freiem Elektrolytkupfer unter Zusatz von bekannten Mengen Wismut ausgeführt. In dem 20 *cm* von dem Schiffchen entfernt sitzenden und leicht in Salpetersäure löslichen Spiegel wurden 0,0145% Bi gefunden, vorhanden waren 0,0142%. Bei Wiederholung des Versuchs unter Zusatz von Wismutoxyd anstatt des Metalls wurden 7,7 *mg* Bi gefunden, vorhanden waren 7,6 *mg*. Wurde das von Wismut befreite Kupfer wieder mit Wismut legiert so wurde bei Wiederholung der Methode die zulegierte Menge Wismut genau wiedergefunden. Die gleiche, mit Wismut legierte Probe ergab jedoch, nach der Methode der Ausfällung eines Wismut-Calciumcarbonat-Niederschlags

behandelt, anstatt 0,0106% nur 0,0075% Bi. Eine weit größere, und damit sehr bemerkenswerte Differenz trat bei der Untersuchung zweier Proben von Elektrolytkupfer auf. Die Spiegelmethode der Verfasser ergab 0,0015, bezw. 0,0020% Bi, eine weit über dem erlaubten Maxium liegende Menge. Nach der vorerwähnten Fällungsmethode wurden aber nur 0,00016, bezw. 0,00015% Bi gefunden. Ein Muster im Vakuum geschmolzenes Kupfer enthielt nach der Spiegelmethode 0,001% Bi. Bei größerem Wismutgehalt der Kupferproben waren die Befunde nach der Spiegelmethode auch einwandfrei, nach der Fällungsmethode wurden jedoch anstatt 0,0485 nur 0,043 und 0,046, bei einer zweiten Probe anstatt 0,097 nur 0,086 und 0,086% Bi gefunden.

Eine Kupferprobe mit 0,001% Sb ergab anstatt 0,0174% Bi nach der Spiegelmethode 0,0170% und 0,0168%, eine zweite Probe mit 0,018% As anstatt 0,0213% jedoch nur 0,0199% Bi.

L. C. Nickolls[1]) bemerkt hierzu, daß die nach der Mitfällungsmethode erhaltenen schlechten Werte mangels näherer Beschreibung der Arbeitsweise nicht verständlich sind. Wenn Wismut nur in einer Menge vorhanden ist, die unter der Löslichkeitsgrenze seines Hydroxyds oder Carbonats liegt, muß eine unlösliche Verbindung bei der Wismutfällung miterzeugt werden, als welche sich das Ferrihydoxyd am besten bewährt hat. Mit Ferrihydroxyd als Mitfällungsmittel sind 10 γ Bi, bei einer Einwage von 10 g Kupfer 0,0001%, richtig wiedergefunden worden. Die Genauigkeit der Bestimmung hängt mehr von der Colorimetrierung als von der chemischen Handhabung ab. Der Verfasser bezweifelt auch die Richtigkeit der Anwendung von Schwefeldioxyd bei der colorimetrischen Bestimmung; ebenso hält er auch die Gegenwart von Salpetersäure für ungünstig.

Zu der Spiegelmethode von Colbeck und Mitarbeitern bemerken C. O. Bannister und W. M. Doyle[2]), daß nach den Forschungen der letzten Jahre das Wismut aus Kupfer nicht nur im Wasserstoffstrom, sondern auch bei passenden Temperaturen und genügend langer Einwirkung in einem Strom von Stickstoff, Kohlenmonoxyd oder Leuchtgas ausgetrieben werden kann. Das Wismut wird demnach als solches und nicht als Hydrid verflüchtigt.

Die Verflüchtigung des Wismuts beginnt im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom schon bei 500—550° C. Als geeignetste Temperaturen sind 950—1000° C ermittelt worden, höhere Temperaturen, wie sie bei der Spiegelmethode für grobkörnige Proben angegeben sind, hatten ein Schmelzen des Kupfers zur Folge, aus dem dann das Wismut nur zum Teil ausgetrieben werden konnte. So enthielt ein Kupfer mit 0,0056% Bi, nachdem es 2 Stunden in Wasserstoff bei 1100° C erhitzt worden war, nach dem Abkühlen noch 0,0035% Bi. Dieser Minderbefund wurde auch von F. J. Brislee[3]) bestätigt, der festgestellt hat, daß das Wismut aus geschmolzenem Kupfer in einem Wasserstoff- oder Ammoniakstrom nicht ausgetrieben werden kann.

---

[1]) Analyst **59**, 620 (1934). — [2]) Analyst **60**, 33 (1935). — [3]) Private Mitteilung an die Verfasser.

Die Beschaffenheit der Kupferprobe ist von großer Wichtigkeit. Vollständige Verflüchtigung des Wismuts konnte mit feinen Drehspänen, die zwischen 2 Sieben von 20 und 30 Maschen (wohl je engl. Zoll = 2.5 *cm*) durchgehen, sowie mit Draht von nicht mehr als 0.6 *mm* Durchmesser erreicht werden.

Die bei der Spiegelmethode angegebene Temperatur von 1050 bis 1060° C ist auch für die meisten Kupfersorten zu hoch, da hier schon die Gefahr einer Oberflächenschmelzung vorliegt; außerdem wird ein nur einstündiges Erhitzen als nicht genügend für die Verflüchtigung des gesamten Wismuts angesehen. Die anzuwendende Temperatur hängt auch von der Qualität der Kupferproben ab. Bei Drahtbarren-Kupfer war die vollständige Verflüchtigung des Wismuts nach 2 Stunden im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom erreicht, nicht aber bei Temperaturen über 1000° C. Bei blasigem Kupfer, das Cuprooxyd enthielt, war die passendste Temperatur in Wasserstoff 950° C und in Stickstoff nur 870° C.

Bannister und Doyle wenden bei der Untersuchung von Elektrolytkupfer und verschiedenen Marken von Handelskupfer die rein chemische Mitfällungsmethode an. Sie setzen dabei auf je 10 *g* Kupfer 0.25 *g* Ferroammonsulfat zu, fällen mit Natriumcarbonat und kochen 10 Minuten. Die Fällung bleibt dann wenigstens 6 Stunden, besser aber über Nacht stehen, bevor mit dem Filtrieren usw. begonnen wird. Die hiermit bei der Jodidmethode erhaltenen Wismutwerte stimmen dann mit denen nach der Spiegelmethode überein.

T. Yamamoto[1]) bestimmt kleine Mengen von Wismut colorimetrisch als Sulfid in kolloidaler Lösung.

Die wismuthaltige Lösung wird mit 1 *g* Kaliumnatriumtartrat und 5—10 *ccm* 1%iger Gummi arabicum-Lösung versetzt, mit Ammoniak auf einen p_H-Wert von 8 gebracht und nach Zusatz von einigen Tropfen 1%iger Natriumsulfidlösung auf 100 *ccm* verdünnt. Die rotbraun gefärbte Lösung wird dann mit einer auf gleiche Weise hergestellten Wismut-Standardlösung verglichen. W. M. Hartmann.

Barium. Eine jodometrische Methode zur Bestimmung von Barium empfiehlt A. Romeo[2]). Sie beruht auf der Fällung des Bariums als Chromat und auf dessen Umsetzung mit Kaliumjodid.

Zu 10—25 *ccm* einer verdünnten Bariumsalzlösung gibt man 2 *g* krystallisiertes Natriumacetat und 10—12 Tropfen Essigsäure und dann soviel gegen Jod eingestellte 0.1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung, daß die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit gelb erscheint. Nach 10 Minuten langem Stehen filtriert man das Bariumchromat ab, wäscht es mit 10 *ccm* Wasser aus, gibt es mit dem Filter in das Fällungsgefäß zurück und fügt 5—10 *ccm* Salzsäure (D 1,1) hinzu, wenn nötig noch mehr, bis der ganze Niederschlag in Lösung gegangen ist. Darauf verdünnt man mit 150 *ccm* Wasser, gibt mindestens 10 *ccm* 10%ige jodatfreie Kaliumjodidlösung

[1]) Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **25**, Nr. 525 28 (1934); Bull. Inst. physic. chem. Res. **13**, 71 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1278 (1935). — [2]) Annali Chim. Appl. **22**, 783 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3221 (1933).

zu und titriert das freigemachte Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung, zuletzt unter Zusatz von Stärke. Das Filtrat vom Bariumchromat wird zur Kontrolle gleicherweise mit Wasser verdünnt, mit den angegebenen Zusätzen versehen und mit Thiosulfat titriert. Infolge des Zusatzes von Essigsäure fällt das Bariumchromat frei von Strontium und Calcium aus. Bei Abwesenheit dieser Körper kann die Fällung mit Kaliumbichromatlösung ohne Natriumacetat- und Essigsäurezusatz erfolgen.

Von G. W. Rabowsky[1]) stammt eine andere volumetrische Bestimmung des Bariums.

Man löst 4—6 *g* des Bariumsalzes in Wasser und erwärmt nach Zugabe von 50—60 *ccm* 15%iger Ammoncarbonatlösung (genau gemessen) 30 Minuten. Nach dem Abkühlen füllt man auf 300 *ccm* auf, mischt und filtriert durch ein trocknes Filter. 50 *ccm* des Filtrates werden mit überschüssiger Säure versetzt; das Kohlendioxyd wird daraus durch Kochen vertrieben. Nach dem Abkühlen fügt man 10—12 *ccm* gegen Methylrot neutralen Formaldehyd zu und titriert die freigewordene Säure mit 0,5 n-Natronlauge. Die nachfolgenden Gleichungen geben den chemischen Vorgang wieder.

$$BaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = BaCO_3 + 2\,NH_4Cl,$$
$$(NH_4)_2CO_3 + 2\,HCl = 2\,NH_4Cl + CO_2 + H_2O,$$
$$6\,HCHO + 4\,NH_4Cl = (CH_2)_6N_4 + 4\,HCl + 6\,H_2O,$$
$$4\,HCl + 4\,NaOH = 4\,NaCl + 4\,H_2O.$$

Die volumetrische Gehaltsbestimmung von Ätzbarit $Ba(OH)_2 . 8\,H_2O$ gibt je nach der dabei verwendeten Säure ganz verschiedene Werte, die teilweise nicht mit den nach der gravimetrischen Arbeitsweise erhaltenen übereinstimmen. Ursache dieser Fehlerquellen dürfte einerseits das Bariumcarbonat sein, das immer im Ätzbarit enthalten ist und bisweilen mittitriert wird, andererseits reißen die sich bildenden unlöslichen Bariumverbindungen Bariumhydroxyd mit nieder, das auf diese Weise der Bestimmung entgeht. E. v. Drathen[2]) gibt auf Grund seiner Versuchsergebnisse die nachfolgende Arbeitsvorschrift an, bei deren Befolgung die oben genannten Fehlerquellen vermieden werden.

Man wägt 5 *g* Bariumhydroxyd im verschlossenen Wägegläschen ab und löst sie in einem verschlossenen Meßkolben in 500 *ccm* ausgekochtem (kohlensäurefreiem) destillierten Wasser. Die entstandene Lösung gießt man schnell durch ein Faltenfilter in ein 100 *ccm*-Meßkölbchen bis zur Marke und titriert diese 100 *ccm* in einem anderen Gefäß mit 0,2 n-Salzsäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator[3]).

Nach dieser Vorschrift hat der Verfasser in zwei verschiedenen Proben Ätzbarit 46,5 und 44,6% BaO gefunden, während die gravimetrische Bestimmung nach F. P. Treadwell[4]) 46,14 und 44,7% BaO ergab. Bei der Verwendung von 0,2 n-Schwefelsäure als Titrations-

[1]) Journ. chem. Ind. (russ.) Nr. 10, 78 (1932); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 1557 (1933). — [2]) Chem. Ztg. 52, 518 (1928). — [3]) Nach R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., II, S. 283 (1887). — [4]) Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, S. 60 (1905).

flüssigkeit wurden 45,10, bezw. 43,86% BaO gefunden und mit 0,2 n-Oxalsäure-Lösung 44,98, bezw. 43,76%.

Zur Bestimmung des Bariums in Eisenerzen werden von E. Chauvenet und Avrard[1]) die Erzproben der Chlorierung unterworfen.

Das in den Erzen, besonders solchen aus Marokko, enthaltene Barium ist als Carbonat oder Sulfat vorhanden. Man erhitzt etwa 0,5 *g* Erz in einem Strom von Tetrachlorkohlenstoff 40—45 Minuten lang auf 900—930° C. Die zusammengebackenen Teilchen der Probe zerdrückt man und erhitzt nochmals auf gleiche Weise. Außer der Kieselsäure sind alle Bestandteile in Chloride übergeführt und ganz oder teilweise absublimiert, während das Bariumchlorid quantitativ zurückbleibt. Den Chlorierungsrückstand erschöpft man mit Wasser und filtriert die Kieselsäure ab, die gewogen werden kann. Im Filtrat bestimmt man das Barium.

Die Mikro-Bestimmung kleiner Mengen von Barium führt E. J. King[2]) durch Fällung des Bariums mit überschüssiger gemessener Schwefelsäure und Bestimmung des Schwefelsäureüberschusses nach der Benzidinmethode aus mit dem Zweck, den Bariumgehalt von Bariumpräparaten biologischer Art schnell und genau auf eine einfache Weise zu ermitteln.

2—3 *ccm* der Bariumlösung, die 0,5—2,0 *mg* Ba entsprechen, gibt man in ein 15 *ccm* fassendes konisches Zentrifugierglas und erhitzt dieses in einem Gefäß mit kochendem Wasser. Darauf gibt man (genau gemessen) 4 *ccm* 0,01 n-Schwefelsäure zu, schwenkt gut um, läßt abkühlen und versetzt mit 2 *ccm* Benzidinlösung (4 *g* Benzidin + 50 *ccm* n-Salzsäure auf 250 *ccm* mit Wasser aufgefüllt). Mittels einer feinspitzigen Pipette bläst man 3 *ccm* Aceton in das Glas, um dessen Inhalt aufzuwirbeln, läßt 10 Minuten stehen, läßt etwas Aceton an der Gefäßwand herunterlaufen und zentrifugiert 5 Minuten. Die überstehende Flüssigkeit wird mittels eines kleinen Capillarröhrchens, dessen untere Spitze aufwärts gebogen ist, abgehebert. Den Bodensatz wirbelt man wieder mit 3 *ccm* Aceton auf, spült die Gefäßwand mit 1 *ccm* Aceton ab und zentrifugiert erneut. Jetzt kann man die überstehende Flüssigkeit von dem festsitzenden Bodensatz sorgfältig abgießen; nun stülpt man das Glas umgekehrt über ein reines Papierfilter, läßt 2 Minuten ablaufen und wiederholt das Auswaschen mit 3 *ccm* Aceton usw. nochmals auf die gleiche Weise. Den Bodensatz wirbelt man jetzt wieder durch Einblasen von 3 *ccm* Wasser auf, erhitzt das Glas in einem Gefäß mit kochendem Wasser, setzt 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und titriert das Benzidinsulfat heiß mit 0,01 n-Natronlauge bis zur bleibenden Rotfärbung. Auf diese Weise hat der Verfasser den Bariumgehalt von Barium-phenylphosphat, -diphenylphosphat, -äthylphosphat und -diäthylphosphat mit großer Genauigkeit festgestellt.

Bezüglich einer Veröffentlichung von Br. E. Marques[3]) über die fraktionierte Fällung von radioaktivem Bariumsulfat verweise ich auf das Original. W. M. Hartmann.

[1]) Compt. rend. **195**, 331 (1932). — [2]) Biochemical Journ. **26**, 586 (1932). — [3]) Compt. rend. **198**, 1765 (1934).

Magnesium. Die Bestimmung des Magnesiums in den Aschen tierischer und pflanzlicher Gewebe führen M. Javillier und J. Lavollay[1]) nach der Oxychinolinmethode aus. Das neben dem Magnesium in geringen Mengen vorhandene Eisen sowie die Spuren von Mangan, Kupfer, Zink und Aluminium lassen sich infolge der Löslichkeit ihrer Oxychinolinverbindungen in ammoniakalischem 96%igen Alkohol, in dem Magnesiumoxychinolat praktisch unlöslich ist, leicht entfernen. Calcium wird als Oxalat abgeschieden, und durch geeignete Fällungsbedingungen wird eine Ausfällung des Magnesiums als Magnesiumammoniumphosphat vermieden. Das schließlich in reiner Form vorliegende Magnesiumoxychinolat wird bromometrisch ausgewertet. Phosphorsäure, die immer in wechselndem Verhältnis vorhanden ist, stört nur, wenn ihre Menge das 15fache derjenigen des Magnesiums übersteigt. In diesem Falle muß man eine entsprechende Menge einer reinen Magnesiumchloridlösung zusetzen. Das gleiche gilt bei Anwesenheit von viel Eisen, wie dies z. B. bei der Untersuchung von Blut der Fall ist.

Die Bestimmung des Magnesiums gestaltet sich nun folgendermaßen: Die nicht mehr als 25 *ccm* betragende, deutlich salzsaure Lösung der Asche wird in einem 40 *ccm*-Zentrifugenglas mit 3 Tropfen Essigsäure, einer zur Fällung des Calciums ausreichenden Menge Natriumoxalat und 2 Tropfen Methylrotlösung (0.2 *g*/100 *ccm*) versetzt, dann mit verdünnter Natronlauge auf den p_H-Wert 5 gebracht und auf einem kochenden Wasserbad mindestens 1 Stunde erhitzt. Die noch warme Flüssigkeit wird zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit wird in ein anderes Zentrifugenglas abgegossen und das Calciumoxalat mit 7—8 *ccm* kochendem Wasser nochmals zentrifugiert. Das Waschwasser vereinigt man mit der Hauptlösung, die unter starkem Schwenken mit einer genügenden Menge 5%iger alkoholischer Oxychinolinlösung versetzt wird. Durch das kräftige Schwenken soll ein Zusammenballen der an der schwarzgrünlichen Färbung des Niederschlags erkennbaren Ferriverbindung vermieden werden. Nach Zusatz einiger Tropfen Phenolrot versetzt man zuerst mit 0.25 n-Natronlauge bis zum Umschlag des Indikators (p_H 8,4) und dann weiter tropfenweise mit der Lauge, bis sich der Niederschlag zusammenzieht und die Lösung durchsichtig wird. Ein Zuviel an Lauge löst einen Teil des Niederschlags wieder auf. Nachdem auf dem Wasserbad wieder 10 Minuten erhitzt und dann abgekühlt worden ist, gießt man auf die Flüssigkeit etwas ammoniakalischen Alkohol [8 *ccm* Ammoniak (D 0.921) in 1000 *ccm* 96%igem Alkohol], zentrifugiert und hebert die Flüssigkeit durch einen mit Papierschleim beschickten Glasfiltertiegel ab. Den Bodensatz rüttelt man mit 15 *ccm* ammoniakalischem Alkohol auf, bringt diesen auf dem Wasserbad zum Sieden, kühlt und hebert ab und wiederholt dies noch 1—2mal, bis die Oxychinolate von Fe, Al, Mn, Zn und Cu entfernt sind. Das zurückbleibende Magenesiumoxychinolat löst man mit etwa 10 *ccm* Salzsäure (1:4). Die Lösung läßt man durch das Filter in eines kleines Kölbchen fließen. Fällungsglas, Heber und Filtertiegel wäscht man mit Salzsäure (1:4) nach zu der Hauptlösung. In dieser bestimmt man das gelöste Oxy-

[1]) Ann. falsific. **27**, 326 (1934).

chinolat volumetrisch, indem man 2 *ccm* 40%ige Kaliumbromidlösung und (genau gemessen) 5 *ccm* 0,05 n-Kaliumbromatlösung zufließen läßt, die Gefäßwand kurz abspritzt und mit einem paraffinierten Stopfen gut verschließt. Wenn nach 3 Minuten langer Einwirkung unter nochmaligem Umschwenken die Bromierung beendet ist, läßt man durch eine seitlich angebrachte, senkrecht stehende Einlaufvorrichtung 10 *ccm* frisch bereitete 20%ige Lösung von Kaliumjodid einfließen, schwenkt um und titriert das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat, zuletzt unter Zusatz von Stärkelösung. Die Titerstellung der Thiosulfatlösung (25 *g* kryst. Salz i. *l.*) erfolgt auf dieselbe Weise wie bei der Analyse mit Salzsäure (1:4), 2 *ccm* KBr-, 5 *ccm* $KBrO_3$- und 10 *ccm* KJ-Lösung.

Wenn N die verbrauchten *ccm* Thiosulfatlösung für die Stellung von 5 *ccm* $KBrO_3$-Lösung und n die für die Bestimmung des Magnesiumoxychinolats verbrauchten *ccm* angeben, so ist $\left(5 - 5\frac{N}{n}\right) 0{,}912 = x$ *mg* Mg. Auf diese Weise lassen sich 4—0,5 *mg* Mg bequem bestimmen, bei geeigneter Konzentration der Titrationslösungen auch noch kleinere Mengen. Infolge der Abwesenheit von Ammonsalzen und freiem Ammoniak bei der Fällung der Magnesiumlösung durch Oxychinolin ist keine Möglichkeit zum Mitfallen von Magnesium als Magnesium-Ammoniumphosphat gegeben; infolge der geringen Magnesiumkonzentration (nicht über 1:5000) reißt auch das Calciumoxalat kein Magnesium mit nieder.

Wenn, wie schon angegeben, das Verhältnis von P_2O_5 :Mg größer ist als 15:1, so muß reine Magnesiumchloridlösung in entsprechender Menge zugesetzt und dementsprechend verdünnt werden. Wenn, wie z. B. bei einer Blutuntersuchung, das Verhältnis Mg:Fe = 40 :500 -600 vorliegt, ist eine Änderung der Säurekonzentration bei der Fällung erforderlich.

Um das im Blut enthaltene Magnesium zu bestimmen, dampft man 10 *ccm* Blut zur Trockne, verascht, dampft die Asche wiederholt mit Salzsäure ab, nimmt dann mit 5 *ccm* 5%iger Salzsäure wieder auf, spült in ein 40 *ccm*-Zentrifugenglas über, verdünnt auf 25 *ccm*, gibt 1 Tropfen Salpetersäure zu und erhitzt auf dem Wasserbad. Hierauf versetzt man mit 3 Tropfen Essigsäure, 4 *ccm* 2%iger Natriumoxalatlösung und 2 Tropfen Methylrotlösung. Da in 10 *ccm* Blut etwa 0,4 *mg* Mg und 11 *mg* Phosphorsäure enthalten sind, versetzt man aus dem oben angeführten Grunde mit 1 *mg* Mg als Chloridlösung, bringt mit verdünnter Natronlauge auf den p_H-Wert 5 und erhitzt zur Abscheidung des Calciumoxalats 1 Stunde auf dem Wasserbad. Ohne das Calciumoxalat abzufiltrieren, versetzt man mit 1,75 *ccm* alkoholischer Oxychinolinlösung, schwenkt gut um und erhitzt kurze Zeit auf dem Wasserbad. Ferrioxychinolat fällt aus, während bei der gegebenen Säurekonzentration kein Magnesium mitfällt. Es wird zentrifugiert und der Niederschlag auf gleiche Weise mit Wasser ausgewaschen. Die Weiterbehandlung ist dann dem Vorhergehenden ähnlich. Die Zentrifugate werden auf dem Wasserbad erhitzt, mit einigen Tropfen Phenolrotlösung und 2 *ccm* Oxychinolinlösung versetzt und dann wie vorher mit Natronlauge zuzüglich 3—4 Tropfen im Überschuß. Hierbei

ballt sich jetzt das abgeschiedene Magnesiumoxychinolat zusammen und die Flüssigkeit klärt sich. Nach 10 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbad kühlt man ab, zentrifugiert und dekantiert ab. Den Bodensatz rührt man mit 10 *ccm* ammoniakalischem Alkohol auf, erhitzt bis zum beginnenden Sieden, zentrifugiert und wiederholt dies Auswaschen noch einmal Das zurückbleibende Magnesiumoxychinolat wird dann in der angegebenen Weise bromometrisch, bezw. jodometrisch bestimmt.

Blutserum wird in der anfangs beschriebenen allgemeinen Weise auf Magnesium untersucht, ebenso wie dies bei Auszügen von Ackererden geschieht. In diesen können neben wenig Magnesium verhältnismäßig viel Eisen und viel Aluminium enthalten sein. Das Oxychinolat des letzteren verhält sich wie die Eisenverbindung, seine Fällung beginnt bei dem p_H-Wert 5. Die nicht abgeschiedenen Reste werden durch das Auswaschen mit ammoniakalischem Alkohol entfernt.

Die Bestimmung des Magnesiums als Oxychinolat wenden N. W. Komar und R. E. Kirillowa[1]) auch bei der Untersuchung der Sole von Salzseen an. 100 *ccm* der siedenden Lösung werden mit 20 *g* Ammonchlorid und konz. Ammoniak bis alkalisch versetzt und mit genügend Oxychinolinlösung gefällt. Der Niederschlag wird mit Ammoniakwasser, das 5% Ammonchlorid enthält, ausgewaschen und in möglichst wenig 8—10%iger Salzsäure gelöst. In dieser Lösung wird die Magnesiumfällung wiederholt durch Zusatz von 1—2 *g* Ammonchlorid, von noch etwas Oxychinolinlösung und von Ammoniak bis alkalisch. Den jetzt reinen Niederschlag behandelt man in bekannter Weise weiter.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Magnesium in Portland-Zement und ähnlichen Silicaten von J. C. Redmond[2]) beruht auf der Fällung und Titration des Magnesiums als Oxychinolat in Gegenwart von Calciumoxalat.

Die Fällung des Magnesiums zusammen mit Calcium ist die Grundlage der Methode verschiedener Autoren. Nach der im folgenden beschriebenen Arbeitsweise ist eine Magnesiumbestimmung in Portland-Zement und Kalkstein in 1—$1^1/_2$ Stunden ausführbar.

In einem 400 *ccm*-Becherglas versetzt man 0,5 *g* der Probe mit 10 *ccm* Wasser und 10 *ccm* Salzsäure (D 1,18), erhitzt gelinde und zerstößt die sich bildenden Klümpchen mit einem abgeplatteten Glasstab, bis die Zersetzung vollendet ist. Dann verdünnt man mit heißem Wasser auf 150 *ccm*, fügt 3 Tropfen 0,02%ige alkoholische Lösung von Methylrot zu und konz. Ammoniak, bis deutlich gelb. Nach Zusatz von Filterfasern kocht man 1—2 Minuten, läßt kurze Zeit stehen und filtriert, sobald sich der Niederschlag abgesetzt hat. Dieser wird mit heißer 2%iger Ammonchloridlösung ausgewaschen. Das Filtrat versetzt man mit 1 *ccm* konz. Ammoniak, dann erhitzt man zum Kochen, fügt 25 *ccm* heiße 4%ige Ammonoxalatlösung zu, kocht weitere 2 Minuten und läßt 10—15 Minuten auf dem Wasserbad absitzen. Nun kühlt man die Lösung auf 70° C ab,

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **6**, 358 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1527 (1934). — [2]) Bureau Standards Journ. Research Paper **10**, Nr. 569, S. 823 (1933).

fügt 20 *ccm* klare Oxychinolinlösung zu (man löst 25 *g* Oxychinolin in 60 *ccm* Eisessig und verdünnt mit Wasser auf 2000 *ccm*) und dann auf je 100 *ccm* der Lösung 4 *ccm* Ammoniak (D 0,90). Mittels eines Rührwerks rührt man 15 Minuten, läßt absitzen, filtriert und wäscht den Niederschlag mit verdünntem Ammoniak (1:40). Den Niederschlag löst man mit 50—75 *ccm* Salzsäure (1:9), verdünnt die Lösung auf 200 *ccm*, fügt 15 *ccm* Salzsäure (D 1,18) zu, kühlt auf 25° C ab, versetzt mittels einer Pipette mit 25 *ccm* 0,2 n-$KBrO_3$-KBr-Lösung und rührt um. Nach 30 Sekunden fügt man 10 *ccm* 25%ige Kaliumjodidlösung zu und titriert mit 0,1 n-Thiosulfatlösung, zuletzt unter Zusatz von Stärke, bis farblos. Zur Stellung der Thiosulfatlösung gibt man in einem 400 *ccm*-Becherglas zu 200 *ccm* Wasser dieselbe Menge (25 *ccm*) Bromat-Bromidlösung, 20 *ccm* Salzsäure (D 1,18) und sofort 10 *ccm* Kaliumjodidlösung, rührt um und titriert das freie Jod ohne Verzug mit Thiosulfat.

Bei der nur einmaligen Fällung von Fe und Al mit Ammoniak und des Calciums mit Oxalat erhielt der Verfasser bei Anwendung von 34—170 *mg* CaO und 15—24 *mg* MgO durchschnittlich 0,1—0,2 *mg* MgO zu wenig, gleichgültig, ob das Calcium in ammoniakalischer Lösung gefällt wurde, oder in schwach saurer mit anschließendem Ammoniakalischmachen. Bei Anwesenheit von 300 *mg* CaO neben denselben Magnesiamengen erhöhte sich der Minderbefund steigend mit der Magnesiamenge bis zu 0,8 *mg* MgO. In synthetischen Zementlösungen, die neben 20 *mg* Al_2O_3, 8 *mg* Fe_2O_3, 300 *mg* CaO und 1,96, bezw. 3,90 und 4,88% MgO enthielten, fand der Verfasser 1,96, bezw. 3,82 bezw. 4,72% MgO wieder. Bei doppelter Fällung von Fe und Al und CaO erhielt der Verfasser bei Versuch 3 4,84% MgO.

Als schnelle und genaue Arbeitsweise zur Bestimmung von Magnesium empfehlen N. A. Tananaeff und P. S. Ssawtschenko[1]), alle Fremdkörper aus der stark ammonchloridhaltigen Lösung durch tropfenweisen Zusatz von Natriumcarbonat- und wenn nötig Wasserstoffsuperoxyd-Lösung oder von kleinen Anteilen Natriumsuperoxyd auszufällen und im Filtrat das Magnesium als Magnesiumammonphosphat abzuscheiden. Man kann auch die Ammonsalze aus dem Filtrat durch Zusatz von Formaldehyd entfernen und anschließend die Magnesia mit Alkalilauge unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator als Hydroxyd abscheiden. Weniger genau, aber rascher ausführbar und deshalb für Serienanalysen geeignet ist die nephelometrische Bestimmung, Fällung als Magnesiumammonphosphat in Gegenwart von Gelatine.

Zur colorimetrischen Magnesium-Mikrobestimmung verwenden F. Alten, H. Weiland und B. Kurmies[2]) die Eigenschaft des Chinolats, mit Diazobenzolsulfosäure einen leicht löslichen und gut colorimetrierbaren Farbstoff zu bilden, so wie dies in gleicher Weise für die Mikrobestimmung des Aluminiums von F. Alten, H. Weiland und H. Loofmann[3]) empfohlen worden ist.

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. russ. 6, 970 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 3240 (1934). — [2]) Angew. Chem. 46, 697 (1933). — [3]) Angew. Chem. 46, 668 (1933); vergl. diese Ztschrft. 96, 92 (1934).

Da sowohl reine Mg-Lösungen, als auch solche, die außerdem Al, Fe, Ca und PO_4 enthielten, beim Vergleich mit Farblösungen aus reinem Oxychinolin zu hohe Werte ergaben, wenn sie nach dem folgenden Analysengang behandelt wurden, mußten reine Mg-Lösungen von bekanntem Gehalt der gleichen Behandlung wie beim Trennungsgang unterworfen und als Vergleichslösungen benutzt werden.

Als besondere Reagenzien benötigt man a) eine essigsaure Oxychinolinlösung (4 *g* Oxychinolin pro analysi werden mit 8 *ccm* Eisessig verrührt, in 200 *ccm* kochendes Wasser gebracht und darin unter dauerndem Rühren bei Siedehitze in Lösung gebracht). b) eine Sulfanilsäurelösung (8,6 *g* Sulfanilsäure werden in 1000 *ccm* 30%iger Essigsäure unter Erwärmen gelöst) und c) eine Lösung von 2,85 *g* Natriumnitrit in 1000 *ccm* Wasser.

Arbeitsweise: Zu 1 *ccm* der ganz schwach essigsauren, ammonfreien Mg-Lösung gibt man 0,5 *ccm* gesättigte Natriumacetatlösung und fällt $Fe^{...}$ und $Al^{...}$ mit überschüssiger Oxychinolinlösung. Nach 3stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur setzt man zur Fällung des Calciums einige Tropfen gesättigte Ammonoxalatlösung hinzu und erwärmt etwa 30 Minuten auf dem Wasserbad. Die Flüssigkeit saugt man mittels Filterstäbchens vom Niederschlag in ein zweites Probegläschen ab und wäscht den Niederschlag zweimal auf dieselbe Weise mit je 0,5 *ccm* kaltem Wasser nach. Zu dem Filtrat gibt man 1 *ccm* gesättigte Natriumtartratlösung (um etwa nicht ausgefallenes Aluminium in Lösung zu halten), noch 0,2—0,3 *ccm* Oxychinolinlösung und macht mit 1 *ccm* 2 n-Natronlauge alkalisch. Nachdem die Fällung bei Zimmertemperatur über Nacht gestanden hat, wird 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und das Magnesiumoxychinolat mittels Filterstäbchens von der Flüssigkeit getrennt. Nach dreimaligem Auswaschen mit je 1,5—2 *ccm* heißem, ammoniakhaltigem Wasser wird der Niederschlag mit 1—2 *ccm* heißer n-Salzsäure gelöst und die Lösung in ein 50 *ccm*-Meßkölbchen übergesaugt. Diese Lösung, oder bei größeren Mg-Mengen ein aliquoter Teil davon (etwa 25—50 γ Mg), wird dann angefärbt. Man gibt je 1 *ccm* Sulfanilsäure- und Natriumnitritlösung zu und macht mit 10 *ccm* 2 n-Natronlauge alkalisch. Zum Vergleich behandelt man je 1 *ccm* von reinen Mg-Lösungen bekannten Gehaltes genau wie die Versuchslösungen und kann auf diese Weise 10—500 γ Mg in 1 *ccm* mit einer Genauigkeit von $\pm$ 6% bestimmen. Es ist empfehlenswert, 3 Parallelbestimmungen anzusetzen, wie bei allen Mikrobestimmungen.

Bei der Analyse Al-haltiger Magnesiumlegierungen ergibt die Fällung mit Ammoniak nicht immer eine einwandfreie Trennung des Aluminiums vom Magnesium. Nach den Angaben von L. C. Nickolls[1]) soll man aber einen magnesiumfreien Tonerdeniederschlag erhalten, wenn die Fällung des Aluminiumhydroxyds durch Alkalisulfid bei Gegenwart von Ammonchlorid ausgeführt wird. Bei größeren, schwer auswaschbaren Tonerdemengen empfiehlt sich eine doppelte Abscheidung der Tonerde, die nur wenig mehr Zeit beansprucht als die einmalige Fällung.

[1]) Analyst **59**, 16 (1934).

Von Legierungen, die Mangan, Zink oder Nickel nur spurenweise als Verunreinigung enthalten, löst man 1 *g* in Salzsäure (1:1) unter Zusatz von etwas Salpetersäure oder Brom und dampft die Lösung zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne. Den Abdampfrückstand nimmt man mit genügend Salzsäure und 100 *ccm* heißem Wasser auf, setzt 20 *g* Ammonchlorid zu und filtriert die Kieselsäure ab, die zur Wägung gebracht wird. In das Filtrat leitet man Schwefelwasserstoff ein; den entstehenden geringen Niederschlag (meistens etwas CuS) verarbeitet man in gebräuchlicher Weise. Zu dem Filtrat von diesem Niederschlag, das nach Schwefelwasserstoff riechen muß, gibt man Ammoniak, bis das immer vorhandene Eisen als dunkelgrünes Sulfid ausfällt und ein Hydroxydniederschlag entsteht. Darauf fügt man langsam Salzsäure zu, bis der Niederschlag wieder in Lösung geht, das Ferrosulfid aber noch nicht ganz zersetzt ist, und anschließend 5 *ccm* 6 n-Natriumsulfidlösung, leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und erhitzt 1 Stunde auf dem Wasserbad. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit ammonnitrathaltigem Wasser vollständig ausgewaschen. Im Filtrat können die alkalischen Erden mit Ammoncarbonat gefällt werden, während man das Filter samt Niederschlag in dem Fällungsgefäß mit 20 *ccm* Salzsäure und etwas Bromwasser auf dem Wasserbad erwärmt. In der entstehenden Lösung fällt man Eisen, Mangan und Aluminium mit Ammoniak, kocht auf, filtriert, verascht den ausgewaschenen Niederschlag, glüht auf dem Gebläse und wägt ihn. Durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat und Behandeln der Schmelze mit Wasser bringt man ihn in Lösung; in dieser Lösung bestimmt man das Eisen. Im Filtrat vom R_2O_3-Niederschlag fällt man das Nickel mit Dimethylglyoxim und in dem Filtrat hiervon bestimmt man das Zink mit Pyridin und Rhodanid. Das Magnesium nimmt man aus der Differenz.

Bei Legierungen, die Mangan, Zink oder Nickel in größerer Menge enthalten, ist die Neutralisation vor der Fällung mit Natriumsulfid schwieriger auszuführen. Man macht die mit Schwefelwasserstoff behandelte Lösung schwach ammoniakalisch, dann setzt man Salzsäure zu, bis die dunkle Ferrosulfidfärbung anfängt abzublassen, hierauf fügt man das Natriumsulfid zu und verfährt weiter wie oben angegeben. Wenn Nickel zugegen ist, welches ein intensiv schwarzes Sulfid bildet, setzt man zuerst Ammoniak zu, bis ein bleibender schwarzer Niederschlag entsteht, dann noch 2–3 Tropfen mehr und anschließend das Natriumsulfid. Wenn Mangan, Zink oder Nickel in größeren Mengen oder mehr als 7% Aluminium zugegen ist, wiederholt man am besten die Fällung mit Natriumsulfid, die dann nach dem Auswaschen wie vorher angegeben, weiter verarbeitet wird. Auch prüft man das Filtrat vor der Natriumsulfidfällung auf alle Fälle durch Zusatz von etwas Ammoniak auf Vollständigkeit der Eisenabscheidung.

Der Verfasser hat seine Methode an Lösungen ausprobiert, die neben 4 *g* Magnesiumchlorid wechselnde Mengen Alaunlösung und teilweise noch Mangan-, Zink- oder Nickelsalz gelöst enthielten. Bei einmaliger Fällung fielen die Werte für Aluminium, wenn mehr als 6,5% davon

oder Nickel vorhanden war, entschieden zu hoch aus. Wenn diese geglühten Niederschläge mit Bisulfat geschmolzen und die Schmelzen in verdünnter Schwefelsäure gelöst wurden, konnte in diesen zunächst weinsauer und dann ammoniakalisch gemachten Lösungen kein Magnesium als Phosphat nachgewiesen werden. Nach Fr. L. Hahn und V. G. Scheiderer[1]) fallen aber geringe Mengen von Magnesium unter diesen Bedingungen nicht aus. Der Verfasser hat festgestellt, daß 1% Magnesium in Aluminium aus ammoniakalischer Tartratlösung quantitativ als Ammonphosphat gefällt wird, und daß bei einem Magnesiumgehalt von $^1/_2$% die Fällung nach 48 Stunden im wesentlichen gut ist. Fällt die Prüfung auf Magnesium nach 48 Stunden negativ aus, so ist die vorhandene Menge Magnesium geringer als der experimentelle Fehler. Bei doppelter Ausführung der Fällung mit Natriumsulfid weichen aber die erhaltenen Werte für Aluminium bei 5—10% nur höchstens um $\pm$0,1% vom wahren Wert ab. W. M. Hartmann.

Arsen und Phosphor. Für die Bestimmung von Arsen in Schwefel empfiehlt P. A. Rowaan[2]) die nachfolgende Arbeitsweise: 1 *g* Schwefel wird in einem 100 *ccm*-Kjeldahlkolben mit 6 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) und 1 *ccm* Salpetersäure (D 1,30) unter Zusatz von einigen Siedesteinchen mit kleiner Flamme erhitzt, bis nitrose Dämpfe entweichen. Dann steigert man die Temperatur, bis die Masse zum Sieden kommt, und erhitzt, wenn aller Schwefel vertrieben ist, noch 10 Minuten länger. Nach beendetem Aufschluß, der etwa 2 Stunden dauert, läßt man abkühlen, verdünnt mit 15 *ccm* Wasser, setzt etwas festes Kaliumbromid und 2 Tropfen einer 0,1%igen Lösung von Indigotin in konz. Schwefelsäure zu, schwenkt kräftig um und titriert langsam mit 0,01 n-Kaliumbromatlösung, bis die blaue Farbe in Hellgrün übergeht und am Ende ganz verblaßt. Sollte die Aufschlußlösung durch Anwesenheit von $Fe^{...}$ gelb gefärbt sein, so gibt man vor der Titration festes Natriumpyrophosphat bis zur Entfärbung zu. Von dem Verbrauch an 0,01 n-$KBrO_3$-Lösung, von der 1 *ccm* 0,0375% As entspricht, ist 0,1 *ccm* als Blindwert abzuziehen. Die Methode ist auf 0,01% As genau.

Um kleine Mengen von Phosphor neben Arsen colorimetrisch bestimmen zu können, reduziert L. B. Pett[3]) das Arsenat bei 50° C in 3 n-schwefelsaurer Lösung mit Natriumhydrosulfit zu Arsenit, wodurch eine von Arsen sonst hervorgebrachte Blaufärbung bei der colorimetrischen Bestimmung des Phosphors mit Molybdat vermieden wird. Die Ausführungsbedingungen sind im Original genau angegeben. W. M. Hartmann.

---

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 1854 (1924); vergl. diese Ztschrft. **66**, 111 (1925). — [2]) Chem. Weekbl. **31**, 546 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 443 (1935). — [3]) Biochemical Journ. **27**, 1672 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2422 (1934).

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

O. Frhr. v. Lupin.

Organische Säuren[1]. G. D. Elsdon und A. Lees[2]) befassen sich mit der Citronensäure und ihrer Bestimmung. Sie verbreiten sich zuerst über die Eigenschaften der Citronensäure und führen aus, daß krystallisierte Citronensäure im allgemeinen 1 Molekül Krystallwasser enthält. Gepulverte krystallisierte Säure verliert ihr Krystallwasser bei 5stündigem Erhitzen auf 100° oder im Exsiccator nach 7 Tagen oder beim Erhitzen auf 69° während 17 Stunden. Unter normalen Verhältnissen (an der Luft) verliert die Citronensäure kaum Krystallwasser.

Zur Bestimmung der Citronensäure sind in der Hauptsache zwei Methoden üblich: Erstens die Abscheidung als unlösliches Metallsalz und zweitens die Überführung der Citronensäure in Acetondicarbonsäure und Herstellung eines schwerlöslichen Quecksilberdoppelsalzes [G. Denigès[3]), L. Gowing-Scopes[4])] oder die Überführung in Pentabromaceton mit Kaliumpermanganat und Brom[5]).

Aber bei keiner dieser Methoden ist es möglich, übereinstimmende Werte zu erhalten. Andere Methoden, die alle anzugeben zu weit führen würde, sind im Laufe der Zeit aufgekommen. Nach den Untersuchungen der Autoren ist unter allen bekannten Methoden der Überführung der Citronensäure in die Acetondicarbonsäure, bezw. in ihr Pentabromid der Vorzug zu geben. Elsdon und Lees verfahren wie folgt.

1. Gowing-Scopes-Methode. Man löst je 51 *g* Quecksilber- und Mangannitrat in 68 *ccm* konz. Salpetersäure und verdünnt auf 250 *ccm*. Die auf Citronensäure zu prüfende Lösung wird gegen Phenolphthalein neutralisiert, mit 10 *ccm* Reagens versetzt, mit Wasser auf 200 *ccm* verdünnt und 3 Stunden lang gekocht. Bei Anwesenheit von Citronensäure erscheint eine grauweiße Trübung oder ein Niederschlag je nach der Menge. Bei 10 *mg* Citronensäure trat eine deutliche Opalescenz nach 2 Minuten Kochen auf, bei 1 *mg* eine schwache Opalescenz nach 10 Minuten Kochen. Die Grenze des Nachweises lag bei 0.5 *mg*.

Mit 0,5 *g* Weinsäure erhielt man eine positive, mit 0,1 *g* eine negative Reaktion. 0,1 *g* Weinsäure und 1 *mg* Citronensäure gaben eine positive Reaktion.

Ungefähr 1% Citronensäure kann noch bei Anwesenheit von Zucker und Weinsäure nachgewiesen werden, wenn diese in nicht zu großen Mengen vorhanden sind.

2. Die Pentabromaceton-Methode von L. Stahre[5]) wurde von vielen Forschern bearbeitet. Elsdon und Lees verwenden die Modifikation

[1]) Fortsetzung und Schluß des Berichtes in Heft 9/10 dieses Bandes. Vergl. diese Ztschrft. **104**, 364 (1936). — [2]) Analyst **58**, 328 (1933). — [3]) Analyst **23**, 161 (1898); vergl. diese Ztschrft. **38**, 718 (1899). — [4]) Analyst **38**, 12 (1913); vergl. diese Ztschrft. **53**, 58 (1914). — [5]) Nordisk pharm. Tidskrift. **2**, 141 (1895); Analyst **20**, 188 (1895); vergl. diese Ztschrft. **36**, 195 (1897).

von R. Kunz[1]) und verfahren wie folgt: 10 *ccm* der zu untersuchenden Lösung werden mit 1 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:1) und 0.3 *ccm* 37.5%iger Kaliumbromidlösung versetzt. Hierauf fügt man 1 *ccm* einer 5%igen Kaliumpermanganatlösung zu und erhitzt das Ganze 5 Minuten lang auf 45°. Ausgefallenes Mangandioxyd entfernt man durch angesäuerte Ferrosulfatlösung.

Unter den angegebenen Bedingungen beobachtet man bei 1 *mg* Citronensäure eine sehr deutliche Trübung. Mit 1 *g* Weinsäure oder 1 *g* Zucker oder beiden zusammen erhält man ein negatives Resultat. Es gelang, 10 *mg* Citronensäure neben je 1 *g* Weinsäure und Zucker noch nachzuweisen. Der Nachweis wird noch empfindlicher, wenn man das Gemisch mit Äther extrahiert. So wurden je 100 *g* Weinsäure und Zucker mit 0.1 *g* Citronensäure gemischt. 10 *g* dieser Mischung wurden 20 Stunden lang in einer verschlossenen Flasche mit 50 *ccm* Äther behandelt. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung wurde der Rückstand mit 10 *ccm* Wasser aufgenommen: die mit dieser Lösung durchgeführte Pentabromreaktion war positiv. Durch diese Modifikation ist es möglich, 0.01% Citronensäure in sogenannten Limonadepulvern nachzuweisen.

G. Buogo[2]) berichtet über eine polarimetrische Untersuchung der Weinsäure und gibt den Entwurf einer optischen Bestimmungsmethode. Genügende Mengen Ammonmolybdat erhöhen das spezifische Drehungsvermögen um den 11fachen Wert. Die Wirksamkeit wird weder durch Borsäure noch durch Glycerin beeinträchtigt, wohl aber durch Oxalsäure und Kaliumoxalat. Der Verfasser schlägt ein Verfahren vor, dem zufolge man die Ausgangslösung auf D 1.08 verdünnt, 10 *ccm* der erhaltenen Lösung mit konz. Kalilauge (Phenolphthalein) neutralisiert, auf Zimmertemperatur abkühlt, mit 30 *ccm* Molybdatlösung (D 1.180) versetzt, auf 100 *ccm* auffüllt, rührt, filtriert und polarisiert. Es entspricht 1 Kreisgrad 0.091 *g*, 1 Ventzkegrad 0.0316 *g*, 1 Soleilgrad 0,0198 *g* Weinsäure in 100 *ccm*.

Eine von S. I. Rybin[3]) angegebene Methode zur Bestimmung des Essigsäureanhydrids in Gegenwart von organischen Säuren und Mineralsäuren mittels thermometrischer Titration beruht auf der Tatsache, daß Essigsäureanhydrid mit Anilin unter Bildung von Acetanilid unter bedeutender Wärmeentwicklung reagiert. Titriert man Essigsäureanhydridlösung mit einer Anilinlösung, so steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches während der Reaktionsdauer. Die Titer werden mit reinen Essigsäureanhydrid-, bezw. Anilinlösungen eingestellt. Im Gegensatz zur acidimetrischen Titration kann die beschriebene Methode auch bei Anwesenheit starker Säuren ausgeführt werden.

H. Lieb und M. K. Zacherl[4]) haben einen vereinfachten Apparat

[1]) Arch. f. Chem. u. Mikroskopie 1914, S. 285; vergl. diese Ztschrft. **54**, 126 (1915). — [2]) Giorn. di chim. ind. ed appl. **16**, 120 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1656 (1934). — [3]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. russ.) **5**, 463 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3475 (1933). — [4]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **211**, 211 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3446 (1932).

zur Bestimmung der Milchsäure beschrieben. Zur Sicherung der vollständigen Absorption des bei der Oxydation der Milchsäure gebildeten Acetaldehyds wird der Gasstrom durch einen Gasverteiler, d. i. eine Glasfrittenplatte (Schott & Gen., Jena) in kleine Bläschen aufgeteilt. Dadurch wird eine vollständige Absorption in einer Natriumbisulfitlösung von wenigen *ccm* Höhe gewährleistet. Eine weitere Vereinfachung und eine Erhöhung der Genauigkeit wird durch eine Modifikation des Kühlers und durch Schliffverbindungen erzielt. 1,9—2,4 *mg* Milchsäure ließen sich mit einem absoluten Fehler von 0,1—3,5% bestimmen.

F. Girault[1]) gibt für die Gehaltsbestimmung der Milchsäure folgendes modifizierte Verfahren des französischen Codex an: 9 *g* Milchsäure (etwa 0,1 Mol.) werden mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt. 10 *ccm* dieser Lösung mischt man mit 100 *ccm* Wasser und 20 *ccm* n-Lauge und titriert den Laugenüberschuß nach 1stündigem Stehen bei Zimmertemperatur mit n-Schwefelsäure zurück (Methylrot). Der so ermittelte Gehalt soll bei dem offizinellen Produkt annähernd 100% betragen. Eine vergleichende Nachprüfung der Verfahren des britischen, amerikanischen, spanischen, italienischen, niederländischen und des deutschen Arzneibuchs (D. A. B. VI) ergab die größte Genauigkeit der deutschen Methode.

In einer „Methodik zur Bestimmung der Milchsäure" betitelten Arbeit berichten J. A. Collazo und A. S. Ruiz[2]) über eine vergleichende Untersuchung der Methode von O. v. Fürth und D. Charnass[3]) und ihrer Variation nach Th. E. Friedemann, Margherita Colonio und P. A. Shaffer[4]) und über die Bestimmung in Urin, Milch, Blut und Organen (siehe auch den folgenden Bericht über die Arbeit von Friedemann und Graeser) und fanden, daß die Zugabe von Mangansulfat bei der Oxydation der Milchsäure die Reaktion katalysiert, so daß die Ausbeute quantitativ und die notwendige Reaktionszeit herabgesetzt wird. — Bei der Bestimmung des Bisulfits empfiehlt es sich, die Bestimmung des unverbrauchten Bisulfits durch die direkte Bestimmung des vom Aldehyd gebundenen und durch Zersetzung mit Natriumbicarbonat freigemachten Bisulfits zu ergänzen. — Weiter werden genaue Arbeitsvorschriften für die Bestimmung der Milchsäure in Blut, Milch, Muskeln und Urin angegeben.

Th. E. Friedemann und J. B. Graeser[5]) beschäftigen sich in einer längeren Abhandlung mit der Bestimmung der Milchsäure. Die zu beschreibende Methode beruht auf der Oxydation der Milchsäure zu Acetaldehyd und dessen Destillation und gleicht den Verfahren von J. Boas[6]) und von O. v. Fürth und D. Charnass).

[1]) Bull. Sciences Pharmacol. **41**, (36) 331 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1815 (1934). — [2]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **31**, 458 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2167 (1933). — [3]) Biochem. Ztschrft. **26**, 199 (1910); vergl. diese Ztschrft. **50**, 453 (1911). — [4]) Journ. of Biol. Chem. **73**, 335 (1927); vergl. diese Ztschrft. **77**, 472 (1929). — [5]) Journ. of Biol. Chem. **100**, 291 (1933). — [6]) Deutsch. med. Wochenschrft. 1893, S. 805; vergl. diese Ztschrft. **33**, 499 (1894).

Die Apparatur besteht aus einem mit Hahntrichter versehenen 300 *ccm*-Kjeldahlkolben, der über einen Ammoniakdestillationsaufsatz mit einem Kühler verbunden ist. Als Vorlage dient ein Weithalskolben von 150 *ccm* Inhalt. Der Kjeldahlkolben wird mittels eines Mikrobrenners erhitzt.

Folgende Reagenzien werden benötigt: Als Oxydationsmittel dient entweder Kaliumpermanganat oder kolloidales Mangandioxyd (0,02—0,01 n-Lösung). Die Herstellung wurde schon früher[1]) beschrieben.

Phosphorsäure-Mangansulfatreagens. 100 *g* Mangansulfat werden in ungefähr 500 *ccm* warmem Wasser gelöst, mit 25 *ccm* sirupöser Phosphorsäure versetzt und zu 1 *l* aufgefüllt.

Talkum. Fein gepulvert.

Natriumbisulfit. 25 *g* werden in 2 *l* Wasser gelöst.

Alkali, um an Aldehyd gebundenes Bisulfit in Freiheit zu setzen:

a) eine gesättigte Natriumbicarbonatlösung,

b) eine 10%ige Sodalösung.

Stärke. 5 *g* Arrowrootstärke werden in 10—20 *ccm* Wasser suspendiert und in 500 *ccm* kochendes Wasser eingerührt. Man fügt weitere 500 *ccm* heißes Wasser hinzu und kocht 15 Minuten lang.

Starke Jodlösung. 40 *g* Jod und 75 *g* Kaliumjodid werden in wenig Wasser gelöst; die Lösung wird auf ungefähr 2 *l* gebracht; sie dient zur Oxydation des überschüssigen Bisulfits.

Schwache Jodlösung. Die 0,01—0,002 n-Jodlösung wird durch Verdünnen einer Normallösung hergestellt.

Natriumthiosulfatlösung. Etwa 0,1 n.

Milchsäurelösung von bekanntem Gehalt. Diese wird entweder aus Zink- oder Lithiumlactat hergestellt. Das letztere ist vorzuziehen, da es wasserfrei und nicht hygroskopisch ist. 9,60 *g* Lithiumlactat bringt man in einen 1 *l*-Meßkolben und fügt so viel Schwefelsäure zu, daß die Lösung beim Auffüllen zur Marke ungefähr 0,2 n an Schwefelsäure ist. Diese ungefähr 0,1 m-Milchsäurelösung hält sich ungefähr ein Jahr, wenn man sie vor Licht schützt oder im Eisschrank aufbewahrt.

Kupfersulfatlösung. 200 *g* $CuSO_4 . 5\,H_2O$ werden zu 1 *l* gelöst. Für je 250 *ccm* Endvolumen werden 10 *ccm* angewendet.

Kalkhydrataufschlämmung. Man löscht 1 *kg* frisch gebrannten Kalk mit Wasser und bringt das Volumen auf etwa 5 *l*. Die überstehende Flüssigkeit wird abdekantiert.

Die Proben werden wie folgt zur Analyse vorbereitet.

Blut und Milch. Die Eiweißstoffe werden auf die übliche Weise entfernt. Die Zucker sowie andere organische Säuren kann man durch Fällung mit Kupfersulfat und Kalkhydrat entfernen.

10 *ccm* Blut oder Milch versetzt man mit genau 70 *ccm* einer Zinksulfat-Schwefelsäurelösung (Lösung von 14 *g* Zinksulfat in 1 *l* 0,1 n-Schwefelsäure). Nun fügt man genau 20 *ccm* einer Standard-Natronlauge zu, mischt und zentrifugiert. 50 *ccm* davon gibt man in einen

[1]) Th. E. Friedemann und A. I. Kendall, Journ. of Biol. Chem. 82, 23 (1929).

250 *ccm*-Meßkolben, fügt je 10 *ccm* Kupfersulfatlösung und Kalkhydratsuspension zu und füllt zur Marke auf. Aliquote Teile, die höchstens 0,5 *ccm* Milch oder Blut entsprechen, verwendet man zur Analyse.

Urin. In einen 250 *ccm*-Meßkolben gibt man 10—25 *ccm* Harn, die nötigen Mengen Kupfersulfat und Kalkhydrat und füllt zur Marke auf. Von der Lösung verwendet man nicht mehr, als 5 *ccm* Harn entspricht, zur Analyse und titriert dabei schließlich mit 0,005 n-Jodlösung.

Kulturen. Die Kulturen werden am besten durch Zugabe von Säuren haltbar gemacht.

25 *ccm* einer Kultur werden in einen 250 *ccm*-Meßkolben hineinpipettiert, in welchem sich bereits 25 *ccm* n-Schwefelsäure befinden; dann wird zur Marke aufgefüllt. Von der Lösung werden 25 *ccm* in einen 250 *ccm*-Meßkolben pipettiert, mit 150 *ccm* Wasser, 10 *ccm* Kupfersulfatlösung und 10 *ccm* Kalkhydratlösung versetzt, gemischt und aufgefüllt. Ein aliquoter Teil, der nicht mehr als 0,5 *ccm* Kultur entspricht, wird zur Analyse verwendet.

Gewebe. Auch hier ist die Behandlung mit Säure das beste und einfachste Mittel. Lungengewebe vermengt man am besten in einem Mörser mit Sand.

Ausführung einer Bestimmung. 10 *ccm* des Mangansulfat-Phosphorsäuregemisches und ein wenig Talkum bringt man in den 300 *ccm*-Kjeldahlkolben und fügt das zu analysierende Material hinzu. Das Gesamtvolumen bringt man auf 100 *ccm* und stellt den Apparat zusammen.

In die Vorlage bringt man 10 *ccm* Natriumbisulfitlösung. In etwa 3 Minuten bringt man den Inhalt des Kolbens zum Kochen. Das Hinzufügen des Oxydationsmittels beginnt in dem Augenblick, in dem der Dampf in den Kühler gelangt. Man muß immer einen Überschuß an Oxydationsmittel haben, der an einer braunen oder rotbraunen Farbe kenntlich ist. 25—40 *ccm* des Oxydationsmittels sind ungefähr notwendig, und der ganze Prozeß dauert etwa 15 Minuten. Die Vorlage wird nun abgenommen und der Kühler mit wenig Wasser nachgespült. Vor der Titration ist eine Kühlung der Vorlage in Eiswasser, besonders bei Temperaturen über 25° angebracht. Man gibt nun 1—2 *ccm* Stärkelösung und starke Jodlösung in kleinem Überschuß zu. Der Überschuß wird mit Thiosulfat lösung weggenommen. Nun wird das gebundene Bisulfit titriert. Man gibt ungefähr 15 *ccm* gsättigte Bicarbonatlösung zu und läßt die verdünnte Jodlösung schnell einfließen, um mit dem Zerfall der Bisulfitverbindung Schritt zu halten. Beim Trägerwerden gibt man 1 *ccm* einer 10%igen Sodalösung zu und titriert auf schwaches Blau, welches $^1/_2$ Minute bestehen bleiben soll.

Es ist wichtig, einen blinden Versuch auszuführen.

Jeder *ccm* 0,01 n-Jodlösung für das gebundene Sulfit entspricht 0,45 *mg* Milchsäure. Die Verfasser untersuchen auch den Einfluß des Mangansulfats auf die Oxydation. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß das zugesetzte Mangansulfat eine raschere Oxydation bewirkt und höhere und konstantere Werte liefert. Die zugesetzte Milchsäure wurde fast vollständig wieder gefunden, während ohne Mangansulfat nur 64% wieder erhalten wurden.

Für das endgültige Resultat ist auch die Menge des zu analysierenden Stoffes von ausschlaggebender Bedeutung. Bei 10 *ccm* Analysensubstanz wurden nur 65%, bei 5 *ccm* aber 93,9% der zugesetzten Milchsäure wiedergefunden. Bei Kulturen soll man nicht mehr als 0,5 *ccm* nehmen.

Auch die Säurekonzentration beim Oxydationsvorgang ist nicht ohne Bedeutung, besonders dann nicht, wenn gewisse stickstoffhaltige Verbindungen vorhanden sind. Erstens erniedrigt eine hohe Acidität die wiedergefundenen Mengen Milchsäure, zweitens stören gewisse Substanzen um so mehr, je höher die Acedität ist, und drittens können andere Bisulfit bildende Substanzen entstehen und dadurch das Resultat verfälschen.

Das Phosphorsäure-Mangansulfatreagens enthält in den angegebenen Mengen genügend Säure, um die Alkalität des Kupfersulfat-Kalkhydratfiltrates wegzunehmen.

Vor der Titration des gebundenen Bisulfits ist bei Zugabe des Carbonats die Möglichkeit einer Oxydation durch den Sauerstoff der Luft gegeben, was natürlich zu Verlusten führen kann. Starke Kühlung ist das Mittel, um sich vor solchen Verlusten zu schützen, wie Vergleichsversuche bei 0^0 und 37^0 gezeigt haben. In der Kälte waren nur ganz wenige Tropfen einer 0,002 n-Jodlösung nötig, um einen scharfen Umschlag nach Blau zu geben. Bei 37^0 ist mehr nötig und der Umschlag zieht sich hin.

Paget und Desodt[1]) berichten über einige Reaktionen der Barbitursäuren und kommen zu folgendem Ergebnis: Mit Millonschem Reagens: I. in alkoholischer Lösung (0,05 *g* Substanz in 2—4 *ccm* Alkohol und 5 Tropfen Reagens): Gardenal, kalt oder in der Wärme weißer Niederschlag. Dial, weißer Niederschlag, in der Wärme grau. Veronal, weißer Niederschlag, löslich in heißer Salzsäure. II. in Acetonlösung (wie oben): Gardenal, geringer weißer Niederschlag in der Kälte. Dial, weißer Niederschlag. Veronal dasselbe. Beim Siedepunkt: Gardenal, zuerst kein Niederschlag, nach 10 Sekunden grauer Niederschlag. Veronal: der zunächst gebildete Niederschlag löst sich beim Erhitzen; hierauf Bildung eines grauen Niederschlags.

G. I. Ostroshinsskaja[2]) verwertet als Schnellmethode zur Bestimmung von 1, 2, 4-Diazonaphtholsulfosäure und einiger ihrer Derivate die Reaktion von A. Gutmann[3])

$$R.N_2ONa + Na_3AsO_3 + NaOH = R.H + N_2 + Na_3AsO_4 + Na_2O.$$

Der durch das Arsenit entwickelte Stickstoff wird gemessen. Statt Arsenit kann Stannit verwendet werden.

A. Sacharow[4]) berichtet über eine quantitative Bestimmung der Pikrinsäure und deren Ausscheidung aus Wasserlösungen.

---

[1]) Bull. Sciences Pharmacol. **39**, 532 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 822 (1933). — [2]) Anilinfarben-Ind. (russ.) **4**, 368 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 602 (1935). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **45**, 821 (1912). — [4]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **6**, 998 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 276 (1935).

Nach der Gleichung

$$2[C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH] + [Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O + 2NH_4OH \longrightarrow [C_6H_2(NO_2)_3O]_2Cu(NH_3)_4 \cdot 3H_2O + (NH_4)_2 \cdot SO_4$$

läßt sich eine technische Pikrinsäurelösung mittels etwa 0,1 n-$[Cu(NH_3)_4] \cdot SO_4$. OH-Lösung titrieren. Im Umschlagspunkt geht die orangefarbene Ammoniumpikratlösung in ein grünliches Gelb über. Man läßt den Niederschlag 2 Minuten absitzen und beobachtet den oberen Meniskus. Als Vergleich dient eine Standardlösung. — Bei der gravimetrischen Bestimmung wurde das komplexe Kupfersalz nach 1—2stündigem Stehen filtriert, mit verdünnter Natronlauge gewaschen und bei 50° bis zur Konstanz getrocknet. Empfindlichkeit: 1:40000.

C. Krauz und I. Štěpánek[1]) schlagen für eine vereinfachte Trennung von Pikrin- und 2, 4, 6-Trinitrobenzoesäure folgendes Verfahren vor: Man läßt 10 *ccm* einer 2—3%igen Trinitrobenzoesäure und höchstens 3% Pikrinsäure enthaltenden alkoholischen Lösung mit 25 *ccm* 10%iger Silbernitratlösung in 80%igem Alkohol 24 Stunden stehen, filtriert den Niederschlag ab und wäscht zuerst mit 60 *ccm* 96%igem Alkohol, dann mit 20 *ccm* Äther aus, trocknet bei 70—80° und wägt als Silber-Trinitrobenzoat; das erhaltene Gewicht ergibt, mit 0,70633 multipliziert, die Menge der Trinitrobenzoesäure. Das gelbe Filtrat wird quantitativ in einen 200—250 *ccm*-Meßkolben gespült, mit einigen Tropfen 50%iger Schwefelsäure versetzt, mit 96%igem Alkohol aufgefüllt und etwa $^1/_2$ Stunde stehen gelassen. Von der völlig klaren Flüssigkeit pipettiert man 25 oder 50 *ccm* in ein kleines Becherglas ab, versetzt mit Nitronacetatlösung (0,4 *g* Nitron in 4 *ccm* 5%iger Essigsäure lösen und die Lösung mit 20 *ccm* 96%igem Alkohol verdünnen) und kühlt 1—2 Stunden in Eiswasser. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit 20 *ccm* 96%igem Alkohol gewaschen, bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und als Nitronpikrat $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH \cdot C_{20}H_{16}N_4$ gewogen; Multiplikation der Auswage mit 0,42321 ergibt die Menge der vorhandenen Pikrinsäure. O. Frhr. v. Lupin.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Milch und Milchprodukten. Den Einfluß des Amyläthers auf die Ergebnisse der Fettbestimmung in Milch nach Gerber hat D. O'Sullivan[2]) näher studiert. Zu hohe Ablesungen waren auf Amylalkohol zurückzuführen, der durch Amyläther verunreinigt war. Der Amyläther kann vorgebildet schon im Amylalkohol enthalten sein, er kann jedoch auch während der Bestimmung gebildet werden.

[1]) Chem. Obzor **9**, 137 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 446 (1935). — [2]) Analyst **60**, 301 (1935).

Der Verfasser empfiehlt zur Reinheitsprüfung von Amylalkohol, der für die Gerbermethode verwendet werden soll, folgende Probe: Man mischt gleiche Teile Gerberschwefelsäure (D 1,820—1,825) und Wasser, kühlt ab und stellt auf ein spezifisches Gewicht von 1,510 ein. 20 *ccm* davon gibt man in ein Gerberröhrchen, setzt 2 *ccm* des zu prüfenden Amylalkohols zu, verschließt mit einem Stopfen, mischt und zentrifugiert. Dabei soll möglichst keine Ölabscheidung erscheinen. Man stellt dann das Röhrchen umgekehrt in ein Becherglas und erhitzt es, leicht durch Stopfen verschlossen, 20 Minuten auf 80°. Dann wird zentrifugiert. Auch dabei sollen Öltröpfchen oder Ölschichten nicht entstehen. Man fügt dann 2 *ccm* Wasser zu, mischt, kühlt und läßt über Nacht stehen. Auch hier soll eine Ölabscheidung nicht auftreten.

Über einen Fall anormaler Gefrierpunkte bei Milch berichtet H. Oestermann[1]). Bei der Milch von drei Kühen wurden in den Morgengemelken Gefrierpunkte von 0,490—0,539, in den Abendgemelken Werte von 0,498—0,533 festgestellt. Klinisch waren die Tiere völlig gesund, allerdings war der Ernährungszustand infolge Futtermangels schlecht.

P. S. Macmahon und L. N. Srivastava[2]) teilen die Ergebnisse kryoskopischer Messungen an indischer Milch mit. Kuhmilch zeigte durchschnittlich eine Gefrierspunkterniedrigung von 0,551, Büffelmilch eine solche von 0,561.

In Fortsetzung früherer Arbeiten hat sich J. R. Stubbs[3]) mit den Korrektionsfaktoren und dem Einfluß des Rührens auf die Gefrierpunktsbestimmung in der Milch befaßt, soweit die Hortvet-Apparatur[4]) verwendet wird. Die ausführlichen Untersuchungen werden zweckmäßig im Original verfolgt. Soviel sei hier angedeutet, daß die verschiedenen Arten des Rührens bei der Hortvet-Apparatur keinen Einfluß auf die beobachteten Gefrierpunkte ausübten.

Mit der vereinfachten Molekularkonstante (Constante Moléculaire Simplifiée = C. M. S.) der Milch[5]) aus dem Brüsseler Bezirk hat sich V. Mainsbrecq[6]) befaßt. Der Verfasser fand, daß 2 Milchproben, deren C. M. S. nach der Formel:

$$\text{C. M. S.} = (\text{L} \times 11{,}9\ \text{C}) \times \frac{1000}{1000 - \left(\frac{\text{A}}{1{,}35} + \frac{\text{G}}{0{,}94}\right)}$$

berechnet wurden, neue Werte von 69,2 und 68,2 ergaben, während 70 als unterste Grenze gilt. Zur Erklärung sei mitgeteilt, daß L den Lactosehydrat im Liter, C den NaCl-Gehalt im Liter, A den Caseingehalt im Liter, G den Fettgehalt im Liter bedeuten. Der Verfasser hebt hervor, daß die Formel eine ganz genaue Bestimmung von Lactose- und Chlorgehalt erfordert. Er empfiehlt zur Ermittelung von Lactosehydrat die Titration

[1]) Pharm. Zentralhalle **76**, 300 (1935). — [2]) Analyst **60**, 307 (1935). — [3]) Analyst **60**, 223 (1935). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **71**, 146 (1927). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **59**, 270 (1920); **99**, 443 (1934). — [6]) Ann. falsific. **28**, 167 (1935).

gegen Fehlingsche Lösung. Zur Chlorbestimmung empfiehlt er zunächst Veraschung der mit Essigsäure angesäuerten, eingedickten Milch. Man nimmt die Asche mit Salpetersäure auf, versetzt dann mit einem Überschuß von Calciumcarbonat und unterwirft die Lösung ohne Filtration der Titration mittels Silbernitrats. Zu dieser Arbeit nehmen Vivario und Stainier[1]) Stellung. Sie sind der Meinung, daß es nicht notwendig ist, den Grenzwert für die C. M. S.-Zahl, wie von N. Mainsbrecq vorgeschlagen, auf 67 zu ermäßigen, sofern man den Milchzucker polarimetrisch in folgender Weise bestimmt: 50 *ccm* Milch werden mit 5 *ccm* 40%iger Quecksilbernitrat-Lösung versetzt; nach dem Mischen wird filtriert und im 200 *mm*-Rohr polarisiert. Das Volumen des bei der Quecksilberfüllung entstehenden Niederschlages hat in der oben angegebenen C. M. S.-Formel schon Berücksichtigung gefunden.

Der Nachweis der ordnungsmäßigen Dauererhitzung ist hier schon verschiedentlich Gegenstand der Besprechung gewesen. Bei den meisten Methoden störte der Umstand, daß sie wohl die Höhe der Erhitzung festzulegen geeignet sind, daß sie aber wenig oder nichts über die Dauer der Erhitzung aussagen. Neuerdings empfiehlt nun M. Schnetka[2]) einen Nachweis, der auch die Erhitzungsdauer der Milch berücksichtigt. Nachstehend die Arbeitsvorschrift: Je 20 *ccm* Milch bringt man in zwei Reagensgläser von 18 *cm* Länge und 2 *cm* Durchmesser. Den Inhalt des einen Glases versetzt man mit 0,2 *ccm* 10%igem Ammoniak und gibt dann in beide Gläser 3,5 *g* fein zerriebenes Ammoniumsulfat. Hierauf schüttelt man 40—50mal um und filtriert durch ein Hartfilter. Die ammoniakalische Milch filtriert schnell und opalescierend, die andere langsam und klar. Man läßt zweckmäßig über Nacht mit Uhrglas bedeckt filtrieren. Alsdann verdünnt man je 1 *ccm* der Seren in kleinen Reagensgläsern (9 *cm* Länge, 1,2 *cm* Durchmesser) mit 4 *ccm* einer schwach ammoniakalischen 1%igen Ammoniumacetatlösung (1 *cm* 25%iges Ammoniak auf 100 *ccm* Lösung). Nach dem Umschütteln stellt man in ein siedendes Wasserbad, so daß dieses nach 1,5 Minuten wieder zu sieden beginnt. Nach insgesamt 5 Minuten kühlt man in kaltem Wasser und gießt den Inhalt der Gläser in Thönirröhrchen[3]). Man verschließt die Röhren und zentrifugiert 15 Minuten in einer Gerberzentrifuge bei 1500 Umdrehungen. Sofort danach werden die Sedimente abgelesen. Bezeichnet man die neutralen Seren mit S, die ammoniakalischen mit AS. so soll bei dauerpasteurisierter Milch die Summe S und AS nicht größer als 24 sein, das Verhältnis S:AS mindestens 1,4 betragen und der Wert AS nicht über 10 liegen. Die Vorteile der Methode bestehen darin, daß auch schon gesäuerte Milch der Prüfung unterzogen werden kann und daß verhältnismäßig kleine Mengen Rohmilch in dauererhitzter und hocherhitzter Milch erkannt werden können. Auch momenterhitzte läßt sich mit Hilfe der Methode an den überaus geringen Ausscheidungen erkennen.

[1]) Ann. falsific. **28**, 172 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 235 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **61**, 355 (1922). - Vergl. auch J. Umbrecht und H. Vogt, diese Ztschrft. **97**, 67 (1934).

Th. Forgács[1]) hat zur colorimetrischen Kontrolle der Budapester pasteurisierten Flaschenmilch eine bakteriologische Prüfung herangezogen. Aus der Gegenwart der Bakterien der Coli aerogenes-Gruppe, die in jeder Rohmilch anzutreffen sind, schließt der Verfasser auf die Qualität der pasteurisierten Milch und auf die entsprechende Durchführung der Pasteurisierung. Der Verfasser stellt den Colititer, ausgehend von einer $^1/_{100}$-Stammverdünnung mit Hilfe der Gasbildung in Gentianaviolett-Galle-Pepton-Lactose-Boullion (Durhamröhre) nach Kessler und Swenarton[2]) fest. Mitunter wurde auch die Endolprobe ausgeführt oder neben der Gasbildung die Keimzahl auf der Klimmerschen Trypaflavin-Agarplatte mitbestimmt. Die beimpften Bouillonröhren standen 24 Stunden bei 37° im Brutschrank.

M. F. Bengen und E. Bohm[3]) haben nachgewiesen, daß die Amylaseprobe zum alleinigen Nachweis genügender Dauererhitzung ungeeignet ist. Bei negativem Ausfall besagt sie nur, daß die Milch auf mindestens 55° erhitzt war. In Verbindung mit der Trübungsdifferenz und Aufrahmungsprobe kann die Amylaseprobe gute Dienste tun. Die Verfasser fanden ferner, daß die p_H-Werte der frischen Milch mit denjenigen des Ammoniumsulfat-Serums übereinstimmen. Sie fanden weiterhin, daß H-Ionen die diastatische Kraft hemmen, OH-Ionen sie dagegen fördern. p_H-Werte unter 5,9 (entsprechend Säuregraden über 13°) lassen die Amylaseprobe versagen, es sei denn, daß man vorher auf 6—7° neutralisiert. In dieser Form ist die Amylaseprobe auch bei Buttermilch anwendbar. Im übrigen eignet sich nach den Verfassern das Ammoniumsulfat-Grenzserum zur Erkennung eines Zusatzes von Ziegenmilch zu Kuhmilch. Schon 10% Ziegenmilch ergeben ein trübes Filtrat. Bei höheren Gehalten ist die Filtration stark verzögert.

Ein neues Verfahren zur Schmutzbestimmung in Milch beschreibt W. Plücker[4]). Man läßt 500 *ccm* Milch ½—1 Stunde sedimentieren, dann hebert man 450 *ccm* ab und saugt den Rest nach dem Umschütteln auf einer Nutsche ab, deren Boden mit einem Seidenfilter (zu beziehen von der Firma E. Schmidt, Laboratoriumsbedarf, Remscheid Kirchgasse 9) bedeckt ist. Nachdem man Glas und Filter mit Wasser nachgespült hat, entfernt man möglicherweise vorhandenes, von pasteurisierter Milch herrührendes Gerinnsel mittels Ammoniaks, spritzt den zurückbleibenden Schmutz dann in ein Trommsdorff-Röhrchen und zentrifugiert. Bei größeren Schmutzmengen geht der Schmutz nicht restlos in die Capillare, man muß in diesem Fall mit einem feinen Draht nachhelfen. Hierauf gibt man 3—4 Tropfen Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff zu, zentrifugiert nochmals und liest jetzt ab. Das Ergebnis gibt man nicht in *mg/l*, sondern in *cmm* an. Den löslichen Schmutz weist der Verfasser auf bakteriologischem Weg nach. Als geeigneter Nährboden wird Bromthymol-Trypaflavin-Agar nach M. Klimmer, H. Haupt

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 248 (1935). — [2]) W. Winkler, Handbuch der Milchwirtschaft, I. Teil, S. 381 (1930). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 146 (1935). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 96 (1935).

und F. Borchers[1]) und Lactose-Trypaflavin-Bouillon nach Klimmer. Haupt und Borchers empfohlen. In der Bouillon rufen Coli aerogenes-Keime Farbumschlag und Gasbildung hervor. Das Bromthymol-Agar wird wie folgt hergestellt: 3,0 *g* Fleischextrakt (Liebig) — 5,0 *g* Pepton (Witte) — 25,0 *g* Agar-Agar — 10,0 *g* Lactose werden mit Wasser zu 1000 *ccm* ergänzt. Man stellt den Nährboden auf einen p_H-Wert von 6.8 (durch Zusatz von 2 *ccm* 0,25 n-Natronlauge). Zu 100 *ccm* setzt man 10 *ccm* alkoholische Bromthymolblaulösung (1,5%ig) und 1 *ccm* wäßrige Trypaflavinlösung (1%ig). Dann wird sterilisiert und in Pullen gegossen. Die Lactose-Bouillon wird wie folgt bereitet: 10,0 *g* Fleischextrakt (Liebig) — 10 *g* Pepton (Witte) — 10 *g* Lactose — 5 *g* NaCl werden mit Wasser zu 1000 *ccm* ergänzt. Der Nährboden wird auf einen p_H-Wert von 7,2 gestellt, alsdann setzt man 1 *ccm* wäßrige Trypaflavinlösung zu und sterilisiert. In Vorzugs- und Markenmilch sollen nicht mehr als 10 Coli aerogenes-Keime je *ccm*, in pasteurisierter Milch nicht mehr als 100 Keime enthalten sein. Für eine Übergangszeit schlägt der Verfasser wesentlich höhere Werte vor. Um eine Vermehrung von Coli aerogenes-Keimen zu unterbinden, hält der Verfasser es für erforderlich, pasteurisierte Milch nach der Erhitzung mit Milchsäurereinkulturen zu beimpfen, damit eine normale Säuerung Platz greifen kann.

A. I. Burstein und F. S. Frum[2]) halten die Bestimmung der Ammoniumsalze in der Milch als Methode zur hygienischen Milchprüfung für geeignet, da Ammoniakgehalt in erster Linie durch die Wirkung proteolytischer Bakterien bedingt ist. Der Ammoniakgehalt ganz frischer Milch schwankt zwischen 0,10 und 0,12 *mg*-%. Bei guter Aufbewahrung (10—12°) wird nach einem Tag ein Wert von 0,22 bis 0,23 *mg*-% erreicht. Darüberliegende Werte deuten auf ältere Milch oder ungenügende Sauberkeit oder zu hohe Aufbewahrungstemperatur. Neutralisierung durch Soda bedingt nur eine unwesentliche Steigerung des Ammoniakgehaltes. Mitunter wurde nach anfänglicher Zunahme des Ammoniakgehaltes aus ungeklärten Ursachen eine jähe Abnahme beobachtet. Es tritt dann ein Mißverhältnis zwischen Säuregrad und Ammoniakgehalt zu Tage. Die Ammoniakbestimmung nehmen die Verfasser in folgender Weise vor: 3 *g* Natriumpermutit werden in einem 200 *ccm*-Meßkolben zunächst mit wenig 2%iger Essigsäure und dann 2—3mal mit Wasser ausgewaschen. Darauf setzt man 50 *ccm* der zu untersuchenden, vorher gut geschüttelten Milch zu und schüttelt nunmehr mehrere Minuten mit dem Permutit. Nach dem Absetzen dekantiert man die jetzt ammoniakfreie Milch, gibt Wasser zu und dekantiert wieder; man fährt mit dem Auswaschen so lange fort, bis das Wasser klar ist. Dann läßt man 10—12 *ccm* Wasser über dem Permutit stehen, gibt 5 *ccm* 10%iger Natronlauge zur Zersetzung des Ammoniumpermutits zu und füllt den Kolben bis zu $^3/_4$ des Inhaltes mit Wasser auf. Jetzt setzt man 5 *ccm* Neßler-Reagens zu und füllt mit Wasser zur Marke auf. Die Lösung colorimetriert man gegen eine Standardlösung, die man aus

[1]) Milchwirtschaftl. Forsch. 9, 236 (1930); durch Chem. Zentrbl. 101, I, 1717 (1930). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 69, 421 (1935).

0,1 *mg* Ammoniak in Form von Ammonsulfat oder Ammonchlorid in gleicher Weise bereitet hat (1 Monat haltbar). Selbstverständlich müssen Wasser und Essigsäure frei von Ammoniak sein. Ein Leerversuch ist zweckmäßig.

Orla-Jensen und M. O. Winther[1]) haben sich mit der Storchreaktion[2]) befaßt. Bei einer Erhitzungsdauer von 45—52 Sekunden verschwindet die Milchperoxydase erst bei Erhitzung auf 84°, bei 15 Sekunden langer Erhitzung erst bei 86°. Die fast negative Reaktion tritt beim Stehen (einige Stunden) wieder schwach hervor. Besonders deutlich wird diese Erscheinung bei Zusatz von Zentrifugenschlamm zu Milch. Die Verfasser fordern für hochpasteurisierte Milch, daß auch nach einigem Stehen die Storchreaktion negativ ausfällt.

Über die Herstellung der Methylenblaulösung für die Schardinger-Reduktaseprobe[2]) berichtet H. Damen[3]). Da man eine bakterielle Infektion der dünnen Methylenblaulösung nicht von der Hand weisen kann, ist eine tägliche Neuherstellung der Verdünnung empfehlenswert. Die umständliche Bereitungsweise hat man durch Verwendung von Tabletten zu umgehen versucht. Diesen Tabletten haften jedoch auch Fehler an, die sich vor allem auf das nicht immer gleiche Gewicht beziehen. Gute Erfahrungen hat der Verfasser mit den Reduktolen (Hersteller: K. Huss, Kiel) gemacht. Unter diesem Namen kommen leicht zu öffnende Ampullen mit konz. Methylenblaulösung in den Handel. Die Reduktole zeichnen sich durch gute Haltbarkeit und große Genauigkeit des Inhaltes aus.

Mit der Unterscheidung von Vollmilchpulver und von Butterpulver, d. h. von Magermilchpulver, das durch Butterfett ergänzt wurde, hat sich H. A. Sirks[4]) befaßt. Größenunterschiede der Fettkügelchen erwiesen sich zur Unterscheidung nicht als brauchbar. Minderwertiges Butterfett gab sich durch eine positive Reaktion nach H. Kreis[5]) und Th. v. Fellenberg[6]) zu erkennen. Erhitzen mit Alkali und Glycerin ruft bei den Butterpulvern eine braune Gallerte hervor. Butterpulver waren allgemein bei Erhitzung auf 100—105° während 2—3 Stunden ausgeprägter dunkel gefärbt als Vollmilchpulver. Unterschiede zwischen dem Verbuttern von Vollmilchpulver und Butterpulver bestanden nicht. Dagegen enthielten Butterpulver im Durchschnitt viel weniger Leukocyten als Vollmilchpulver, was eine Unterscheidung ermöglicht. Der Verfasser empfiehlt eine abgeänderte Leucocytenzahl.

R. Strohecker.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

I. Abelin.

Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung von Schwefel in biologischen Materialien. 1. Eine Mikromethode zur Bestimmung

[1]) Lait **15**, 247 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3866 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **49**, 776 (1910). — [3]) Milchwirtsch. Ztg. Nr. 5 (1935). — [4]) Vereenig. Exploitatie Proefzuivelboerderij Hoorn S. 1 (1933); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3215 (1935). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **74**, 78 (1928). — [6]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **15**, 198 (1924).

des Gesamtschwefels in biologischem Material geben H. Toyoda und Sanji Kishi[1]) an, deren Prinzip darin besteht, daß die zu untersuchende Substanz mit $KClO_3$ und Na_2O_2 geschmolzen, verascht und mit Brom oxydiert wird.

Ausführung. 10—100 *mg* des gepulverten Trockengewebes werden in einen 60 *ccm* fassenden Tiegel (45 × 50 *mm*) gebracht, mit 500 *mg* $KClO_3$ (gepulvert) und dann mit 4 *g* Na_2O_2 gut durchgemischt. Zuletzt wird die Masse mit 1 *g* Na_2O_2 bedeckt und 20—30 Minuten lang stehen gelassen. Dann erhitzt man vorsichtig auf dem Sandbad bis zur braunen Schmelze und darauf 1½ Stunden lang stark bis zur klaren Schmelze. Die abgekühlte Schmelze wird im Becherglas in Wasser gelöst; man neutralisiert mit Salzsäure und gibt weitere 5 *ccm* Salzsäure und hierauf 15 Tropfen Brom hinzu, kocht stark 10—15 Minuten, kühlt ab, neutralisiert mit konz. Ammoniak, alkalisiert mit weiteren 5 *ccm* Ammoniak und kocht wiederum 10 Minuten. Jetzt folgen: Filtrieren und Waschen mit verd. Ammoniak, Ansäuern mit Salzsäure, 10 Minuten langes Kochen, Filtrieren in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben, Auswaschen mit Wasser, Auffüllen mit Wasser bis zu 250—300 *ccm*, Zufügen von 5 *ccm* konz. Salzsäure und nochmaliges Erhitzen. Zur kochend heißen Lösung fügt man 10 *ccm* einer kochenden 10%igen $BaCl_2$-Lösung zu, erhitzt 20 Minuten und läßt über Nacht stehen. Dann wird der Bariumsulfat-Niederschlag auf ein Asbestfilter gebracht, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Über eine Schnellmethode zur Bestimmung von Sulfat-Ionen berichtete I. E. Orlow[2]).

2. Titrimetrische Bestimmung von Sulfaten im Plasma. Eine mikrotitrimetrische Methode zur Bestimmung von Sulfaten im Plasma gibt E. Ollgaard[3]) an. Die Methode arbeitet mit einer Genauigkeit von 5%. Ihr Prinzip ist: Fällung der Sulfate als Benzidinsulfat und dessen Titration mit Bariumchlorid und Rhodizonsäure als Indikator. Die Bestimmung kann auch in Gegenwart von Phosphat ausgeführt werden. Die nötigen Reagenzien sind: 1. 20%ige Trichloressigsäure pro analysi. 2. 1%ige Lösung von Benzidin in reinstem Aceton (täglich frisch zu bereiten). 3. Reinstes Aceton. 4. 0,01 n-Natronlauge. 5. Alkoholische Magnesiamischung: 6 *g* Ammoniumchlorid und 6 *g* krystallisiertes Magnesiumchlorid werden in 60 *ccm* destilliertem Wasser gelöst; die Lösung wird mit 96%igem Alkohol auf 1 *l* aufgefüllt. 6. 0,02 n-Lösung von Bariumchlorid in CO_2freiem destilliertem Wasser. 7. Indikatorlösung: Etwa 1 *mg* Natriumrhodizonat wird in einigen *ccm* destilliertem Wasser gelöst. Die Indikatorlösung ist nur etwa 1 Stunde haltbar.

Ausführung der Bestimmung. 2 *ccm* Serum mischt man mit 2 *ccm* destilliertem Wasser und 2 *ccm* Trichloressigsäure, läßt 10 Minuten stehen und filtriert. 2 *ccm* des Filtrates werden in einem Zentrifugenröhrchen mit 5 *ccm* des Reagenses 2 versetzt, das Röhrchen wird zugestöpselt, ½—1 Stunde stehen gelassen, dann 15—20 Minuten zentri-

[1]) Gann **28**, 458 (1934). Zit. nach Ber. über die gesamte Physiol. **88**, 172 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **98**, 326 (1934). — [3]) Biochem. Ztschrft. **274**, 181 (1934).

fugiert. Die überstehende klare Flüssigkeit dekantiert man, stellt das Röhrchen für 5 Minuten mit der Mündung nach unten auf Filtrierpapier, trocknet dann dessen Rand, setzt 10 *ccm* Aceton zu und zentrifugiert wiederum 5—6 Minuten lang. Das Aceton wird nun dekantiert, das Glas für 5—10 Minuten mit der Mündung nach unten gestellt. Nun wird 1 Tropfen Reagens 4 zugesetzt. Da die Titration in der Wärme durchgeführt werden soll, stellt man das Gefäß in den Copeschen Glasmantel, durch den man Wasser von 65—70° leitet. Der Natronlaugetropfen wird etwa ½ Minute lang von CO_2-freier Luft durchströmt, dann werden 2 *ccm* von Reagens 5 zugesetzt. Sobald die Flüssigkeit die Temperatur des Wasserbades erreicht, wird titriert. Die Titration wird mittels einer Mikrobürette nach Rehberg mit Reagens 6 ausgeführt. Die Bürettenspitze ist zu einer umgebogenen Capillare ausgezogen, damit der Alkohol nicht in die Bürette aufsteigen kann. Nach Beendigung der Titration wird ein paar Minuten gewartet und erst dann abgelesen. Die Titration führt man am besten bei elektrischem Licht aus vor einem stark beleuchteten weißen Hintergrund. Von der gefundenen Zahl wird ein Blindwert abgezogen, der jedesmal neu bestimmt werden muß. — Berechnung: Die Titration wird z. B. mit 0,667 *ccm* Serum angestellt. Jeder *ccm* 0,02 n $BaCl_2$-Lösung entspricht 0,0003206 *mg* S. Angenommen, die Anzahl verbrauchter *ccm* 0,02 n-$BaCl_2$-Lösung sei = a. Dann erhält man

$$\frac{a \times 100 \times 0{,}0003206}{0{,}667} = 0{,}0481 = mg\text{-}\% \text{ S.}$$

3. Schwefelbestimmung im Hämoglobin. Die Schwefelbestimmung im Hämoglobin des menschlichen Blutes führt Z. Aszódi[1]) wie folgt aus.

Methodik. Etwa 0,6—1,2 *g* fein pulverisiertes, bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Hämoglobin werden in einem $6^1/_2$ *ccm* hohen, oben 6 *ccm* weiten, etwa 150 *ccm* fassenden Nickeltiegel mit 5 *g* Kaliumnatriumcarbonat und 2½ *g* Natriumperoxyd vermischt und bei aufgelegtem Tiegeldeckel auf kleiner Gasflamme 1 Stunde lang erhitzt, nachher abgekühlt. Dann setzt man 2½ *g* Natriumperoxyd zu und erhitzt auf kleiner Flamme eine weitere Stunde; nachher läßt man abkühlen. Die nun fast flüssige Substanz wird nochmals mit 2 *g* Natriumperoxyd vermischt und 15 Minuten lang unter ständiger Vergrößerung der Flamme vollständig verflüssigt. Nach dem Abkühlen wird die Schmelze in 40 *ccm* Wasser auf kleiner Flamme aufgelöst. Die Flüssigkeit, die Nickeloxyd suspendiert enthält, wird in ein 300 *ccm* fassendes Becherglas übergeführt, der Tiegel mit etwa 60 *ccm* Wasser ausgewaschen; dann tropft man aus einer Bürette vorsichtig so lange bromhaltige konz. Salzsäure hinzu, bis die Flüssigkeit gegen Lackmus sauer reagiert (etwa 22—23 *ccm* Salzsäure). Das Nickeloxyd geht dabei in Lösung (manchmal erst nach weiterem Säurezusatz). Man erhält eine schön blaugrün gefärbte Flüssigkeit, in der die rostbraunen Flocken von Eisenhydroxyd suspendiert sind. Sie werden durch Zusatz einiger Krystalle von salzsaurem Hydroxylamin in Lösung

[1]) Biochem. Ztschrft. **252**, 387 (1932).

gebracht. Die nun ganz klare grüne Lösung wird auf 250 *ccm* verdünnt und während einiger Stunden auf dem Wasserbad mit einer 1%igen heißen Bariumchloridlösung so lange versetzt, bis kein weiterer Niederschlag von Bariumsulfat mehr entsteht. Man läßt noch 24 Stunden lang im Wasserbad, wobei das verdampfende Wasser beständig ersetzt wird. Dann wird der Niederschlag von Bariumsulfat auf dem Filter gesammelt, gewaschen, verascht und gewogen.

4. Bestimmung des Gesamt- und Neutralschwefels im Harn. Zur quantitativen Bestimmung des Schwefels im Harn benutzten A. Friedrich und E. Bauer[1]) das Benzidinverfahren.

Reagenzien. 1. 8%ige Natronlauge. 2. Brom-Salpetersäure: 1 *ccm* Brom und 8—9 *ccm* konz. Salpetersäure werden in einem mit eingeschliffenem Stopfen verschlossenen 10—15 *ccm*-Meßcylinder gut geschüttelt. 3. Benzidinreagens: 16*g* Benzidinhydrochlorid werden in 200 *ccm* n-Salzsäure (20 *ccm* konz. Salzsäure + 180 *ccm* Wasser) in einem Liter-Meßkolben unter Schütteln im Wasserbad gelöst. Die Lösung wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und weiter auf dem Wasserbad erhitzt. Nun setzt man 1 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, schließt das Gefäß und mischt gut durch. Sollte sich die Fällung wieder auflösen, so wird nochmals 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugegeben und diese Prozedur so lange wiederholt, bis sich eine schwache Trübung einstellt. Dann wird bei Zimmertemperatur abgekühlt, 12 Stunden stehen gelassen und filtriert. 4. Benzidinsulfatlösung: Etwa 0,5%ige Schwefelsäure wird mit wäßriger Lösung von Benzidinhydrochlorid gefällt, die Fällung in einem Glastiegel mit Sinterplatte abgesaugt und mit heißem Wasser gut gewaschen. In einen mit 1 *l* heißem Wasser beschickten Meßkolben gibt man etwas reines Benzidinsulfat, stellt den Kolben für 1 Stunde auf das Wasserbad, wobei man öfters umschüttelt. Es muß dabei Benzidinsulfat ungelöst vorhanden sein. Dann wird bei Zimmertemperatur 12 Stunden stehen gelassen und filtriert. 5. 96%iger Alkohol. 6. Alkoholische Silbernitratlösung: 20 *g* Silbernitrat werden in 500 *g* 95%igem Alkohol einige Stunden lang am Rückflußkühler gekocht; man läßt dann zwei Tage im Dunkeln stehen, zuletzt wird filtriert. Das Filtrat wird in brauner Flasche aufbewahrt. 7. Methylrot als Indikator: Methylrot in einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge 0,01 n-Lauge. 8. 0,02 n-Säure und 0,02 n-Lauge. 9. 10%ige Bariumchloridlösung.

a) Bestimmung des Gesamtschwefels. 1 *ccm* Harn wird in einer Abdampfschale von 7 *ccm* Durchmesser mit 0,2 *ccm* 8%iger Lauge auf dem Wasserbad eingedampft; der Rückstand wird langsam abgekühlt, mit 3—5 *ccm* frisch bereitetem Reagens 2 übergossen, 5 Minuten stehen gelassen, dann auf dem Wasserbad abgedampft, bis die letzten Säurespuren entfernt sind. Dann wird nicht zu stark erhitzt, bis die Ammonsalze abgeraucht sind und Verkohlung eintritt. Mit stärkerer Flamme wird die kohlehaltige Schicht geschmolzen. Nach dem Abkühlen wird bis zur Hälfte mit 10%iger Essigsäure gefüllt und auf dem Wasserbade eingedampft, wobei man das

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **228**, 61 (1934).

Eindampfen nach Zugabe von etwas Wasser mehrmals wiederholt. Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen und mit 20 *ccm* Reagens 3 versetzt. Die Fällung wird mit einem Glasstab umgerührt und nach 15 Minuten in ein Mikrofilterröhrchen mit eingeschmolzener Glasfrittemasse filtriert. Durch das Filter wird danach kochendes Wasser durchgesaugt. Nun wird das Filterröhrchen mit Reagens 4 vollgefüllt; man saugt jetzt durch, entfernt den Vakuumschlauch von der Saugflasche, gibt tropfenweise etwas vom Reagens 6 auf den Niederschlag, läßt 10 Sekunden einwirken und saugt dann die Silbernitratlösung vollständig ab. Danach wird der Niederschlag noch dreimal mit Reagens 4 nachgewaschen. Durch die Silbernitratbehandlung wird der Fehler, den mitgefälltes Benzidinchlorhydrat sonst verursachen würde, beseitigt.

Titration. In einen 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben gibt man 20 *ccm* Wasser, etwas vom Reagens 7 und einige Krystalle Kaliumjodid, kocht einige Sekunden auf und stellt mit 0,02 n-Säure auf Rot und mit 0,02 n-Lauge auf die erste reine Gelbfärbung ein. Man setzt nun das Filterröhrchen mit offener Mündung in den Kolbenhals, spritzt den aufwärts stehenden Schaft mit Wasser voll und bläst hinein. Dadurch kommt die Filterplatte samt Wattebausch und Niederschlag in die Titrationslösung. Durch nochmaliges Durchspritzen ist der Inhalt quantitativ aus dem Röhrchen entfernt. Der Kolbeninhalt wird nun unter ständigem Schwenken gekocht. Man titriert zuerst auf Gelbfärbung, setzt etwa 1 *ccm* 0,02 n-Lauge zu und kocht wieder einige Minuten, bis gar keine Rotfärbung mehr sichtbar ist. Dann spritzt man die Innenwände des Kolbens ab, setzt etwa 1 *ccm* 0,02 n-Säure bis zur Rotfärbung zu und titriert mit 0,02 n-Lauge auf den gewünschten Gelbton zurück.

Berechnung. Von der Anzahl verbrauchter *ccm* 0,02 n-Lauge wird die verbrauchte Menge 0,02 n-Säure subtrahiert, die Differenz wird mit 0,3206 multipliziert. Die erhaltene Zahl stellt die Menge des Schwefels in *mg* je 1 *ccm* Harn dar.

b) Bestimmung des Neutralschwefels. 10 *ccm* Harn werden mit 1 *ccm* Reagens 1 in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft; der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und in ein 50 *ccm*-Meßkölbchen gespült. Zu dieser Lösung gibt man tropfenweise konz. Salzsäure bis zur sauren Reaktion, dann noch 1 *ccm* konz. Salzsäure hinzu, erhitzt und kocht 30 Minuten, bis sich das Volumen auf die Hälfte verringert hat. Dann setzt man 5 *ccm* 10%iger Bariumchloridlösung zu und läßt abkühlen. Nun versetzt man mit konz. Ammoniak bis zu deutlichem Geruch nach Ammoniak, fügt 5 *ccm* Ammoncarbonatlösung zu, schüttelt gut durch, füllt mit 96%igem Alkohol bis zur Marke auf und filtriert. In 25 *ccm* dieses ganz klaren Filtrates bestimmt man den Schwefel. Dabei sind gegenüber der oben beschriebenen Arbeitsweise kleine Abänderungen vorzunehmen. Das Filtrat wird nicht auf einmal, sondern in drei Portionen abgedampft. Der abgekühlte Rückstand wird mit mindestens 10 *ccm* Brom-Salpetersäure aufgenommen, mit einem Uhrglas zugedeckt und 5 Minuten stehen gelassen. Zur Fällung des Sulfates sind 30 *ccm* Benzidinreagens zu gebrauchen.

c) Bestimmung des flüchtigen Schwefels. Die Arbeitsweise ist die gleiche wie bei der Bestimmung des Gesamtschwefels, nur wird 1 *ccm* Harn zuerst mit 2 Tropfen konz. Salzsäure eingedampft. Nach Oxydation mit Reagens 2 und Abrauchen des Broms setzt man der zurückbleibenden konz. Salpetersäure 0,2 *ccm* der 8%igen Natronlauge hinzu. Das gebildete Nitrat erleichtert das Schmelzen. Die Differenz zwischen dem so gefundenen Wert und dem Gesamtschwefel ist der flüchtige Schwefel.

5. Die Bestimmung des Sulfidschwefels im Stuhl. Im Stuhl kommen vorwiegend Sulfide vor. Die Menge des freien Schwefelwasserstoffes ist sehr gering. Dessen Bestimmung ist wegen der leichten Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit des Gases nicht einfach. Eine geeignete Methode und Apparatur für die Sulfidbestimmung im Stuhl geben J. St. Lorant und F. Reimann[1]) an. Die Methode beruht auf der Bildung von Methylenblau und dem colorimetrischen Vergleich der entstandenen Blaufärbung.

Reagenzien. 1. Boraxlösung: 50 *g* reiner Borax werden in 1 *l* Wasser unter Erwärmung aufgelöst. 2. Pyrogallol-Lösung: 100 *g* reines Pyrogallol werden in 1 *l* reinem Wasser gelöst. 3. 10%ige Kalilauge. 4. 50%ige Phosphorsäure. 5. Zinklösung: 50 *g* Zinkacetat, 10 *g* Natriumacetat und 0,05 *g* NaCl (alle Stoffe pro analysi Merck) werden in 1 *l*-Meßkolben in reinem destilliertem Wasser aufgelöst. Nach kurzem Stehen wird die Lösung zwar trübe, sie ist aber trotzdem brauchbar. 6. Reagenslösung: 1 *g* Dimethyl-p-phenylendiaminsulfat (Merck) wird mit 100 *ccm* Wasser in einen 2 *l*-Meßkolben gegeben; man versetzt sofort mit 400 *ccm* reinster Schwefelsäure (D 1,71) unter Kühlung und füllt bis zur Marke auf (gleichfalls unter Kühlung). Diese farblose Lösung ist unbeschränkt haltbar. 7. Eisenlösung: 25 *g* Ferriammoniumsulfat (pro analysi Merck) werden in einem 200 *ccm*-Meßkolben mit 5 *ccm* reinster konz. Schwefelsäure (D 1,71) versetzt; dann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. 8. Methylrotlösung: A-Lösung: 100 *mg* reinstes Methylrot (pro analysi Merck) werden in einem 100 *ccm*-Meßkolben in absolutem Alkohol gelöst. B-Lösung: 1 *ccm* A-Lösung wird in einem 100 *ccm*-Meßkolben mit absolutem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt. 9. Methylenblaulösung: 46,7 *mg* reinstes Methylenblau (pro analysi Merck) werden in 1 *l*-Meßkolben in destilliertem Wasser gelöst. 10. Testlösung: 20 *ccm* Zinklösung, 7,5 *ccm* Reagenslösung, 2 *ccm* Eisenlösung, 0,3 *ccm* Methylrot-B-Lösung und 5 *ccm* Methylenblaulösung werden in einem Meßkolben mit destilliertem Wasser auf 50 *ccm* aufgefüllt und 5—10 Sekunden stehen gelassen. Diese Testlösung ist höchstens 24 Stunden verwendbar.

Apparatur. Die zum Abblasen des Schwefelwasserstoffes notwendige Apparatur besteht aus vier Probierröhren (A, B, C, D), die mit gut gewaschenen, doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen sind, und zwei Meßcylindern (E, F) von je 50 *ccm* Inhalt, die als Vorlagen dienen. Sämtliche Röhren und Cylinder sind mit Vakuumschlauch verbunden (Abbildung der Apparatur siehe im Original).

Ausführung der Bestimmung. In ein Glasgefäß mit verdünnter

[1]) Biochem. Ztschrft. **228**, 300 (1930).

Boraxlösung gibt man den frischen Stuhl und füllt bis zu 750 *ccm* mit Boraxlösung auf. Dann wird der Stuhl in eine 2 *l* fassende Porzellankugelmühle übergeführt und das Gefäß mit 250 *ccm* Boraxlösung nachgespült. Die Kugelmühle wird luftdicht geschlossen und der Inhalt bei mäßiger Rotationsgeschwindigkeit etwa 20 Minuten lang vermahlen. 20 *ccm* der so vermahlenen Suspension werden in das Probierrohr C gegeben. Die Röhrchen A und B versieht man bereits vorher mit 20 *ccm* Pyrogallol-Lösung und 20 *ccm* der Kalilauge, den Cylinder E mit 20 *ccm* Zinkacetatlösung. Dann wird das Röhrensystem miteinander verbunden und an die geschlossene Wasserstrahlpumpe angesetzt. Nur die Verbindung zwischen C und B bleibt noch offen. Jetzt werden 20 *ccm* Phosphorsäure zu dem Inhalt des Röhrchens C hinzupipettiert; die Röhrchen B und C werden nun verbunden und die Luft wird vorsichtig während $^1/_2$ Stunde durchgeleitet. Die Wasserstrahlpumpe soll so weit aufgedreht werden, daß ein lebhaftes Perlen im Röhrensystem erfolgt. Noch während des Saugens werden zum Schluß die Verbindungen gelöst, und zwar beginnend von dem von der Pumpe entferntesten Röhrchen zu dem nächststehenden. Dann wird der Sulfidschwefel in der Vorlage wie folgt bestimmt: Der Cylinder wird mit destilliertem Wasser bis zur Marke 35 aufgefüllt. Man fügt 7,5 *ccm* Reagenslösung hinzu und verschließt den Cylinder rasch mit dem Stopfen. Dann werden 2 *ccm* Eisenlösung zugefügt, der Cylinder wird wieder verschlossen und einigemal langsam hin und her geschwenkt. Die zuerst entstehende rote Farbe vergeht und es erscheint das Methylenblau. Die colorimetrische Ablesung geschieht 1 Stunde nach dem Verschließen des Cylinders. Vorher gibt man noch 1 *ccm* Alkohol in das Kölbchen und füllt auf 50 *ccm* auf. Man verwendet am besten Duboscqsche Colorimeter. Die Berechnungsformel für den Schwefel ist folgende: $X = 13{,}0 \times V$, wobei X der vorhandene Schwefel in Mikrogrammen, V das Volumen ist, auf welches das Carosche Reaktionsgemisch vor dem Vergleich aufgefüllt wurde.

I. Abelin.

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS UND L. FRESENIUS

104. BAND

NAMEN- UND SACHVERZEICHNIS

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1936

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Namen- und Sachverzeichnis

zum 104. Band.

Namenverzeichnis.

Abe, M. siehe Yamamoto, K.

Abegg, R., Auerbach, F. und Koppel, I. Handbuch der anorganischen Chemie. IV. Band. 3. Abt., 3. Teil, Liefg. 2, 199.

van Ahlen, A. Bestimmung der Backfähigkeit von Kohlen 235.

Akatsuka, K. siehe Fairhall, L. T.

Allport, N. L. und Skrimshire, G. H. Bestimmung von Spuren Blei und Kupfer in organischen Substanzen in Gegenwart von Eisen 368.

Alten, F., Weiland, H. und Knippenberg, E. Colorimetrische Bestimmung von Calcium mit Pikrolonsäure 224.

Alten, F., Weiland, H. und Kurmies, B. Colorimetrische Mikrobestimmung von Magnesium 443.

Altner, W. Nachweis der Citronensäure in ihren Verbindungen 367.

Amy, L. Spektralanalytische Bestimmung fremder Elemente in einem Metall 208.

Anderson, A. K., Rouse, A. H. und Letonoff, T. V. Bestimmung der Weinsäure 366.

Anderson, C. W. Bestimmung kleiner Mengen Antimon in Lot in Gegenwart von Eisen 212.

de Andrade Gouveia, A. J. Spektralanalytischer Nachweis von Nickel und Chrom in Gemischen mit Kieselsäure 204.

Andreadis, Th. B. und Toole, E. J. Verteilung des Nicotins im Rohtabak 58.

Angeletti, A. Schnellbestimmung des Cyans und des Quecksilberoxycyanids 150.

Archarow, W. I. und Scharoiko, P. N. Röntgenographische Bestimmung von Beimengungen in Metallen 281.

Arnold, T. I. siehe Klinow, I. J.

Arnost, A. Bestimmung des Camphers 184.

Aronow, S. G. Bestimmung des Sulfat- und des Pyritschwefels in Kohlen 235.

Aszódi, Z. Bestimmung von Schwefel im Hämoglobin des menschlichen Blutes 460.

Aten, A. H. W., Galema, N. und Goethals, C. A. Apparatur zur colorimetrischen Bestimmung von Kupfer 170.

Auerbach, F. siehe Abegg, R.

Augusti, S. Tüpfelreaktion auf Magnesium 128. — Mikrochemischer Nachweis von Quecksilber 285, 286. — Mikrofarbreaktion von Chromaten und Bichromaten 290.

Avrard siehe Chauvenet, E.

Bach, D. Bestimmung des Nitratstickstoffs nach dem Devardaverfahren in biologischen Medien 149.

Badian, L. siehe Feigl, F.

Baiersdorf, G. Spektrographischer Nachweis von Cadmium und Palladium in Silber 210.

Mc Bain, J. W. und Martin, H. E. Apparatur für pH-Messungen 314.

Balarew, D. Mitfällen von Zinksulfid mit Kupfersulfid 323. — Innere Adsorption in Krystallsalzen 327.

Balavoine, P. Färben von holländischem Käse 231.

Ballaban, H. siehe Feigl, F.

Bannister, C. O. und Doyle, W. M. Bestimmung von Wismut in Kupfer 436.

Barrett, R. L. Vergleich der verschiedenen Ultraviolettlichtquellen auf ihre Eignung zur Erregung der

Barta, L. Bestimmung der Amine in ungarischen Tabaken 57. — Siehe auch Nagy, V. L.

Barta, L. und Toole, E. Bestimmung von Ammoniak in Tabakrauch 57.

Fluorescenz von Mineralien 36.

Bartholomew, E. T. und Raby, E. C. Bestimmung von Blausäure in Lösungen mit dem photoelektrischen Trübungsmesser 280.

Baschulin, P., Baskakow, A. und Striganow, A. Spektralanalytische Untersuchung von Magnesium, Mangan, Silicium und Eisen in Duraluminium 206, 207.

Baskakow, A. siehe Baschulin, P.

Bassett, H. Löslichkeit von Calciumhydroxyd in reinem Wasser 361.

Bauer, A. D. und Ford, C. S. Bestimmung von Blei in Schmierfette und Öl enthaltenden Bleiseifen 306.

Bauer, E. siehe Friedrich, A.

Bazowski, J. und Szancer, H. Nachweis von Aceton im Harn 421.

Becker, A. E. und Kass, C. B. Vergleichsbenzin für die Klopffestigkeitsprüfung 72.

Behmenburg, P. siehe Clauberg, A.

Beischer, D. siehe Kaiser, H.

Belenky, L. Colorimetrische Bestimmung der Schwefelfarbstoffe 151.

Benedetti-Pichler, A. A. und Spikes, W. F. Introduction to the microtechnique of inorganic qualitative Analysis 281. — Nachweis von Cu, Cd, Zn und Co mit Kaliumquecksilberselenocyanat 282. — Mikrochemische Anwendung von Kaliumquecksilberrhodanid 283.

Bengen, M. F. und Bohm, E. Nachweis genügender Dauererhitzung der Milch 456.

Berg, R. Das o-Oxychinolin „Oxin" 123.

Berger, E. B. siehe London, M. E.

Berggren, Ruth E. L. Bestimmung des Phosphors in Casein 384.

Berisso, B. siehe Martini, A.

Bertho, A. und Grassmann, W. Biochemisches Praktikum 145.

Better, E. J. siehe Davidsohn, J.

Biltz, H. Untersuchung der Salze der Dilitursäure 401.

Biltz, H. und Sedlatscheck, K. Untersuchung der Salze der Dilitursäure 401.

Birckenbach, L. und Kellermann, K. Darstellung von Kalium-Mercuriselenocyanat 282.

Bleyberg, W. und Lettner, H. Alkalität verdünnter wäßriger Seifenlösungen und ihre Beeinflussung durch Zusätze freien Alkalis 312.

Bleyer, B., Schwaibold, J. und Harder, B. Bestimmung des Jodgehaltes der Luft 164.

Bljumin, I. siehe Rybak, B. M.

Bloch, A. siehe Brückner, H.

Böttger, W. Die chemische Analyse 123. — Physikalische Methoden der analytischen Chemie. II. Teil: Leitfähigkeit, Elektroanalyse und Polarographie 199.

Bogitch, B. Trennung von Blei und Zink in Eisenerzen 220.

Bohm, E. siehe Bengen, M. F.

Bomskov, C. Bestimmung des organischen Phosphors im Blut 378.

Borchers, F. siehe Klimmer, M.

Boulez, V. Analyse von Oleinen und Stearinen 66.

Bowen, E. J. Lichtfilter für die Quecksilberdampflampe 34.

Boy, C. Bestimmung von Wismut in unreinen Erzen und Hüttenprodukten 433.

Brard, D. siehe Kahane, E.

Breckpot, R. Untersuchung der Beständigkeiten gewisser Linien von Verunreinigungen im Grundmetall Kupfer 206. — Spektrographische Bestimmung von Verunreinigungen, in Metallen 208; in Eisenlegierungen 208; in Kupfer 208, 210; von Germanium in Kupfer und Eisen 209.

Breckpot, R. und Mewis, A. Untersuchung der Beständigkeiten gewisser Linien von Verunreinigungen im Grundmetall Eisen 206. — Spektralanalytische Bestimmung der Verunreinigungen des Kupfers durch fremde Metalle 209.

Brickenkamp, R. W. siehe Chamot, E. M.

Briner, E. und Paillard, H. Bestimmung des Ozons bei sehr geringer Konzentration 430.

Briscoe, H. V. A. siehe Matthews, J. W.

Brislee, F. J. Bestimmung von Wismut im geschmolzenen Kupfer 436.
Brissaud, M. Bestimmung von Kohlenstoff auf nassem Wege und Apparatur zur Bestimmung von organischen Stoffen in Nitrierbädern 146.
Broun, A. S. siehe Orlow, N. A.
Brown, G. G. und Marshall, C. A. Bestimmung des potentiellen Wertes von Motortreibstoffen 71.
Brownsdon, H. W. und van Someren, E. H. S. Spektralanalytische Bestimmungen von Verunreinigungen in Zinn und Blei 210.
Brückner, H. und Bloch, A. Bestimmung von Sauerstoff mit alkalischen Trioxybenzol- und Natriumhydrosulfitlösungen 429.
Brückner, H. und Gröbner, W. Bestimmung des Kohlenoxyds mit Kupferchlorürlösungen 428.
Brückner, H. und Ludewig, W. Bedeutung der Kohlenpetrographie für die Gastechnik 236.
Bucherer, H. Th. und Meier, F. W. Über den Einfluß des Fluors auf die Fällung der Phosphorsäure mittels Molybdänsäure 23.
Bullowa, J. G. M. Fehlermöglichkeiten bei der Gasanalyse nach der Wärmeleitfähigkeitsmethode durch Druckänderungen 422.
Bungeroth, A. siehe Esser, H.
Bunte, K. und Litterscheidt, W. Errechnung der Zündgeschwindigkeit von Gasgemischen 422.
Buogo, G. Polarimetrische Untersuchung und optische Bestimmung der Weinsäure 448.
Burch, O. G. Bestimmung der Löslichkeit von Kalk-Natrongläsern 74.
Burger, M. Bestimmung von Natrium und Kalium in organischen Salzen unter Verwendung geringer Substanzmengen 148.
Burstein, A. I. und Frum, F. S. Bestimmung der Ammoniumsalze in der Milch zur hygienischen Milchprüfung 457.

Caley, E. R. Nachweis von Calcium in Gegenwart von Strontium und Barium 360.
Mc Cance, R. A. und Widdowson, E. M. Bestimmung des Phytins in Nahrungsmitteln 383.
Cannavò, L. Bestimmung des anorganischen Phosphors im Blutserum 371.
Capizzi, I. siehe Fiandaca, S.
Carlberg, J. siehe Kauko, Y.
Carter, G. siehe Southgate, H. W.
Castiglioni, A. Colorimetrische Bestimmungen von Schwefelchlorür 37. — Nachweis des Äthylperoxyds 156.
Cauer, H. Bestimmung des Jodes der Luft 161.
Mc Cay, Le Roy, W. Reduktion von Antimonsäure mit Quecksilber in salzsaurer Lösung 213.
Celsi, S. A. Nachweis des Calciums 128.
Černý, M. Photocolorimetrische Bestimmung der Kieselsäure neben Phosphorsäure 36.
Chaborski, Gabriela. Nachweis von Chrom 43. — Nachweis von Salzsäure in Gegenwart von Brom- und Jodwasserstoff 44.
Chaborski, G. L. und Petrescu, E. Trennung der Kationen der zweiten analytischen Gruppe 124.
Chamot, E. M. und Brickenkamp, R. W. Mikrochemischer Nachweis der Polythionsäuren 296.
Chauvenet, E. und Avrard. Bestimmung des Bariums in Eisenerzen 439.
Chirnoagà, E. Vereinfachte Trennungs- und Nachweismethode für die Kationen der zweiten Gruppe 356.
Chitarow, P. I. Potentiometrische Bestimmung von Chrom in Stählen mit dem bimetallischen Elektrodensystem Platin-Wolfram 142.
Church, A. K. und Wilson, J. H. Bestimmung von Wasser in Seifen 307.
Cissarz, A. und Moritz, H. Spektralanalytische Untersuchungen über die Metallverteilung in Mansfelder Hochofenprodukten 202.
Clarke, B. L. und Wooten, L. A. Bestimmung von Calcium in Blei-Calciumlegierungen 227.
Clauberg, A. und Behmenburg, P. Über die Bestimmung von Wolfram und Silicium in niedrig und hoch legierten Stählen mittels Perchlorsäure 245.
Cloutier, L. Fällung von basischen Bleisalzen und von Metallphosphaten 217.

Cohen, F. H. Gerät für die objektive Fluorescenzmessung mit Hilfe einer Selensperrschichtzelle 36.
Colbeck, E. W., Craven, S. W. und Murray, W. Bestimmung von Wismut in metallischem Kupfer 434.
Collazo, J. A. und Ruiz, A. S. Bestimmung der Milchsäure in Urin, Milch, Blut und Organen 449.
Cook, W. A. und Ficklen, J. B. Bestimmung des Benzols in Luft 424.
Coolhaas, C. Bestimmung der Glimmfähigkeit der Tabakblätter 60.
Costeanu, Rodica N. Nachweis und Bestimmung von Gold mit Hilfe von mit reduzierenden Substanzen getränktem Filtrierpapier 351.
Couture, M. Gasometrische Bestimmung von Chrom 133.
Craven, S. W. siehe Colbeck, E. W.
Cruse, K. siehe Schubert, H.
Cryder, D. S. siehe Porter, D. J.

Dählmann, H. Neuartige Mischkrystallbildung 325.
Daliétos, J. Nachweis des Phosphat-Ions in Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd 49.
Damen, H. Herstellung der Methylenblaulösung für die Schardinger-Reduktaseprobe für die Milchuntersuchung 458.
Damon, G. H. Nachweis von Spuren Sauerstoff 430.
Davidsohn, J. Bestimmung des Glycerins in Seifenunterlaugen 307. — Bestimmung des freien Alkalis in Seife nach der Alkoholmethode 310.
Davidsohn, J. und Better, E. J. Extraktion des Unverseifbaren und Unverseiften aus alkoholischen Seifenlösungen 309.
Davies, D. R. und Davies, W. C. Colorimetrische Bestimmung des Phosphors 49.
Davies, H. und Davies, W. Reaktion auf Kalium 400.
Davies, W. Reaktion auf Kalium 400. — Siehe auch Davies, H.
Davies, W. C. siehe Davies, D. R.
Davies, W. R. siehe Ormandy, W. R.
Dehio, W. Beitrag zum Nachweis von Aceton im Harn mit Nitro-p-phenylhydrazin und zur annähernden Bestimmung des Acetons 417.
Demöff, F. Nachweis von Dithionsäure 298.
Demougin, P. und Landon. Oxydation des Äthers bei Gegenwart von Aktivkohle 153.
Denigès, G. Anwendungen des Quecksilbersulfatreagenses 128. — Nachweis von Blausäure mit Alloxan 295. — Chemische und mikrochemische Untersuchungen der Sulfonalide 317.
Desodt siehe Paget.
Doczekal, R. und Pitsch, H. Absolute thermische Daten und Gleichgewichtskonstante 201.
Dodds, E. C. und Gallimore, E. J. Bestimmung kleiner Mengen Oxalsäure 366.
Doerner, H. A. und Hoskins, W. H. Fällen von Radium- und Bariumsulfat 325.
Dörr, W. siehe Koenig, P.
Donau, J. Die Bestimmung des Goldes mit Umgehung des Treibverfahrens 257, 258.
Doyle, W. M. siehe Bannister, C. O.
v. Drathen, E. Volumetrische Bestimmung von Ätzbarit 438.
Dubský, J. V. und Kuraš, M. Nachweis von Eisen mit Diisonitrosoaceton 52.
Dürichen, W. siehe Müller, F.
Duez, P. Trennung und Bestimmung von Titan und Vanadin in Ti- und V-haltigen Eisensorten 49.
Dumanois, P. Bestimmung der Klopffestigkeit von Motortreibstoffen 72.
Duyster, M. Zerstörung der organischen Substanz bei toxikologischen Untersuchungen 76.

Eastman, E. D. Titration einer Säure mit einer Base 396.
Eddington, A. S. Die Naturwissenschaft auf neuen Bahnen 201.
Eeckhout, J. siehe Goubau, R.
Eilender, W. siehe Esser, H.
Elmquist, Ruth siehe Kolthoff, I. M.
Elsbach, E. B. siehe Waterman, H. I.
Elsdon, G. D. und Lees, A. Bestimmung der Citronensäure 447.
Elteste, G. Bestimmung der Neutralisations- und Verseifungszahl von Mineralölen 303.

Emiliani, E. Bestimmung der Citronensäure 367.

Emmert, E. M. Colorimetrische Bestimmung von Calcium 361.

Esser, H., Eilender, W. und Bungeroth, A. Röntgen- und optisch-spektrographische Untersuchung der Flockenbildung in Chrom-Nickel-Stählen 204.

Evans, B. S. Bestimmung von Bleilegierungen 214. — Bestimmung von Antimon, Zinn und Quecksilber 216.

Evans, J. und Jones, A. O. Bestimmung von Alkohol im Urin 78.

Fairhall, L. T. und Akatsuka, K. Einfluß von Essigsäure auf die Bestimmung von Blei als Chromat 111.

Farini, P. Nachprüfung der verschiedenen Wismutbestimmungen 434.

Feigl, F. und Badian, L. Mikrochemischer Nachweis von Quecksilber 286, 287. — Nachweis von Telluraten und Telluriten 295. — Mikrochemischer Nachweis von Borsäure 296.

Feigl, F. und Ballaban, H. Mikronachweis von Aluminium 292. — Nachweis von Chlorsäure mit Mangansulfat und Phosphorsäure 298.

Feigl, F. und Frehden, O. Nachweis der Oxalsäure 416.

Feigl, F., Kappelmacher, H. und Krumholz, P. Mikronachweis von Natrium mit Zink-Uranylacetat 293.

Feigl, F. und Molterer, H. Mikrochemischer Nachweis von Ferricyaniden neben Ferrocyaniden 296.

Feigl, F. und Schwarz, R. Nachweis von Hydrazin und Hydroxylamin 293, 294.

Feigl, F. und Weidenfeld, L. Mikronachweis von Mangan 292.

Feldmann, J. siehe Tomiček, O.

v. Fellenberg, Th. Nachweis von Roggenmehl in Weizenmehl 159. — Bestimmung der Ranzigkeit von Fetten 458.

Fiandaca, S. Bestimmung des Phosphors in biologischem Material 373.

Fiandaca, S. und Capizzi, I. Bestimmung des Lipoidphosphors im Blut 377.

Ficklen, J. B. siehe Cook, W. A.; Newell, I. L.

Ficklen, J. B., Newell, I. L. und Pike, N. R. Kritische Untersuchungen über organische Verbindungen als analytische Reagenzien. II. Cinchoninjodid als Reagens zur Bestimmung von Wismut 30.

Fischbeck, K. und Neundeubel, L. Über die colorimetrische Bestimmung einiger aliphatischer Aldehyde 81.

Fischer, Hellmut. Dithizon als qualitatives und quantitatives Mikroreagens 284.

Fischer, Joseph. Über die Bestimmung und den Nachweis des Fluor-Ions mit Lanthan 344.

Fischer, Ph. Nachweis von Aceton im Harn 420, 421.

Fischinger, O. Bestimmung geringer Kohlenoxydmengen mittels der Jodpentoxydmethode 427.

Flatter. Bestimmung des Phosphors in Milch 382.

Fleck, H. R., Holness, R. F. G. und Ward, A. M. Fluorescenz-Adsorptionsindikatoren für Titrationen im Ultraviolettlicht 38.

Fleck, H. R. und Ward, A. M. Einfluß des p_H-Wertes auf Fällungen von Mg, Zn, Co, Ni, Cu und Mo in essigsaurer Lösung mit Oxychinolin 221.

Flotow, E. siehe Heiduschka, A.

Ford, C. S. siehe Bauer, A. D.

Forgács, Th. Colorimetrische Kontrolle der Budapester pasteurisierten Flaschenmilch 456.

Formánek, J. Bestimmung von Benzol in Alkohol-Benzingemischen 70. — Bewertung von Motorenschmierölen nach dem Kohlenrückstand im Vergleich mit der Conradsonschen Zahl 305.

Fredholm, H. Eine empfindliche Reaktion zum Nachweis von Kalium 400.

Frehden, O. siehe Feigl, F.

Friedemann, Th. E. und Graeser, J. B. Bestimmung der Milchsäure 449.

Friedemann, Th. E. und Kendall, A. I. Bestimmung der Milchsäure 450.

Friedrich, A. und Bauer, E. Bestimmung des Schwefels im Harn 461.

Fröhlich, K. W. Nachweis von nichtmetallischen Verunreinigungen in Metallen 126.
Frum, F. S. siehe Burstein, A. I.
Fuller, H. C. Bestimmung von Campher 185.
Furman, N. H. Volumetrische Bestimmung von Antimon und Arsen 211.
Furman, N. H. und Wilson, E. B. Elektrometrische Bestimmung von Antimon und Arsen 211.

Galema, N. siehe Aten, A. H. W.
Gallimore, E. J. siehe Dodds, E. C.
Gamzulow, I. J. Maßanalytische Bestimmung von Zink in Magnesiummetall und in Legierungen nach Art des „Elektron" 301.
Gazzi, V. Tabelle zur Erkennung der wichtigsten Linien des Funkenspektrums von Wolfram in Spezialstählen 206.
Geilmann, W. und Weibke, F. Bestimmung von Molybdän 223.
Gerlach, Walther. Spektralanalytische Untersuchungen im Eisenhüttenlaboratorium 205.
Gerlach, Walther und Riedl, Else. Spektralanalytischer Nachweis von Silber, Cadmium, Kupfer, Chrom, Eisen, Gallium, Mangan, Nickel, Blei, Selen, Titan, Vanadin und Zink in Aluminium 206.
Gerlach, Walther, Riedl, Else und Rollwagen, W. Überblick über die Entwicklung der chemischen Spektralanalyse von 1860—1935 280.
Gerstenzang, E. M. Qualitativer Mikroanalysengang ohne Sulfide 282.
Ginsberg, H. Bestimmung von Titan 386. — Siehe auch Steinhäuser, K.
Girault, F. Bestimmung der Milchsäure 449.
Glasstone, S. und Hickling, A. Elektrolytic Oxydation and Reduction: Inorganic and Organic 200.
Godbert, A. L. Bestimmung der Entflammbarkeit von Grubenstaub 237.
Görlacher, H. F. Gerät zum Nachweis explosionsfähiger Gase und Dämpfe in Luft unterhalb oder oberhalb der Explosionsgrenzen 423.
Goethals, C. A. Objektive colorimetrische Kupferbestimmung 170. — Siehe auch Aten, A. H. W.
Gontscharenko, K. M. siehe London, M. E.
Gottlieb, St. siehe Lang, R.
Goubau, R. und Eeckhout, J. Bestimmung geringer Mengen Kohlenoxyd als Kohlenoxyd-Hämoglobin 427.
Graeser, J. B. siehe Friedemann, Th. E.
Graßberger, R. und Luszczak, A. Verwendung einer Bunsenflamme als Luftprüfer 423.
Grassmann, W. siehe Bertho, A.
Gregory, L. S. Ein bewegliches Gerät für die Bestimmung des Benzingehaltes von Erdgasen auf dem Ölfeld 424.
Griffiths, H. N. und Hilditch, T. P. Durchführung der Elaidinprobe bei der Untersuchung der Öle 68.
Grignard, V. Traité de Chimie organique 144.
Grimm, H. G. Neuartige Mischkrystallbildung 325.
Grimm, H. G. und Wagner, G. Neuartige Mischkrystallbildung 325.
Gröbner, W. siehe Brückner, H.
Gröger, M. Bestimmung von Blei 111.
Gross, C. R. Bestimmung von Arsen nach Gutzeit 343.
Guggenheim, E. A. und Schindler, T. D. Untersuchung des Salzeffektes einiger Sulfophthaleinindikatoren 38.
Guthrie, B., Higgins, R. und Morgan, D. Bestimmung der Alterungsbeständigkeit von Schmierölen 305.
Gutmann, A. Einwirkung von Arsenit und Cyanid-Sulfid auf Diazoverbindungen 452.
Guzelj, L. Über die gravimetrische Bestimmung des Bleis als Bleichromat 107.

Hackl, O. Waschrohr für Gasanalysen 359.
Hämmerle, W. siehe Mohler, H.
Hahn, Fr. L. Jodometrische Bestimmung von Chromaten 131.
Hahn, O. Abnorme Mischkrystallbildung 325.

Hamence, J. H. Trennung und Bestimmung von Spuren Blei in Gegenwart kleiner Eisenmengen221.
Hammerschmid, H. siehe Scheibe G.
Hampshire, C. H. und Page, G. R. Bestimmung des Camphers 184.
Harder, B. siehe Bleyer, B.
Harms, J. und Jahr, K. F. Genauigkeit der graphischen Auswertung konduktometrischer Titrationen 39.
Harris, D. Bestimmung des Stickstoffs in Pikrinsäure 149.
Hart, L. Bestimmung von Thymol in antiseptischen Flüssigkeiten 319.
Haslam, J. und Murray, W. Bestimmung von Chrom neben Eisen, Aluminium und Phosphorsäure 134.
Hatakeyama, T. siehe Katsura, S.
Hauber, E. S. siehe Power, F. W.
Haugg, J. siehe Rojahn, C. A.
Haupt, H. siehe Klimmer, M.
Hayden, Henrietta S. Bestimmung der Ameisensäure 364.
Heiduschka, A. und Flotow, E. Nachweis von Alkohol im Blut und Harn nach Genuß bekannter Weinmengen 78.
Hendry, E. B. siehe Stewart, C. P.
Herd, C. W. siehe Kent-Jones, D. W.
Herscovici, S. siehe Ionesco-Matiu, A.
Herzfeld, E. siehe Mohler, H.
Heyrovský, J. siehe Böttger, W. Physikalische Methoden der analytischen Chemie 199.
Hickling, A. siehe Glasstone, S.
Higgins, R. siehe Guthrie, B.
Hilditch, T. P. siehe Griffiths, H. N.
Hinderer, W. siehe Schmidt, Julius.
Hirsch, A. siehe Kautsky, H.
Hirschel, W. N. und Verhoeff, J. A. Nachweis von Hydroxylamin 293.
Hitchen, C. St. Spektralanalytische Bestimmung von Verunreinigungen in Zinn und Blei 210.
Hoffmann, Erna siehe Jander, W.
Hofmann, E. Bestimmung kleiner Kohlenoxydmengen mittels des Draegerschen Kohlenoxydmessers 427.
Hogness, F. R. siehe Zscheile jun., F. P.
Hohenschutz, H. Prüfmaschine für Schmieröle 304.
Holde, D. Prüfung verseifbarer Fette und Öle auf die Gegenwart von unverseifbaren Ölen, Paraffin usw. 66.
Holleman, A. F. Lehrbuch der organischen Chemie. 20. Aufl. 145.
Holluta, J. und Martini, Alfred. Reaktionsmechanismus der Ferrisalzreduktion durch Thiosulfat in schwach saurer Lösung 179.
Holness, R. F. G. siehe Fleck, H. R.
Hoskins, W. H. siehe Doerner, A. H.
van der Hulst, L. J. siehe Waterman, H. I.
Hunter, R. G. Bestimmung der Viscosität von geschmolzenem Glas 75.

Ionesco-Matiu, A. und Herscovici, S. Bestimmung des Chroms in Chromaten, Bichromaten und Chromalaun 129.
Ionesco-Matiu, A. und Popesco, A. Bestimmung von Quecksilber in Quecksilberverbindungen und pharmazeutischen Quecksilbersalzen319. — Bestimmung des Phosphors in Glycerophosphaten 383.
Issakow, E. N. Bestimmung von Fluor in Gasen und Lösungen der Superphosphat-Industrie 73.
Ivanovszky, L. Untersuchung von Wachsen 63. — Ozokerit und verwandte Stoffe. Band II 233.

Jahr, K. F. siehe Harms, J.
Jander, G. und Pfundt, O. siehe Böttger, W. Physikalische Methoden der analytischen Chemie 199.
Jander, W. und Hoffmann, Erna. Bestimmung von Calciumoxyd und Calciumsilicat nebeneinander 225.
Jandl, E. siehe Müller, W. J.
Janistyn, H. Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration (pH-Bestimmung) in Seife 310.
Javillier, M. und Lavollay, J. Bestimmung von Magnesium in den Aschen tierischer und pflanzlicher Gewebe 440.
Jean, M. L. Bestimmung geringer Mengen Kohlensäure in Luft 426.
Jensen, K. A. Löslichkeit von Wismutorthophosphat 434.

Jensen, K. A. und Ranke-Madsen, E. Komplexverbindungen der Thiosemicarbazide 289.
Jentzsch, H. Zündpunktprüfer für Kohlen 237.
Jogburg, G. Ermittlung des Phosphors im Blut 376.
Johnson, C. M. Bestimmung von Al-, Si- und Cr-Oxyden in korrosionssicheren Stählen 144.
Jolibois, P. Apparat zum Mischen von Lösungen unter bestimmten Verhältnissen 218.
Jónás, J. siehe Szebellédy, L.
Jones, A. O. siehe Evans, J.
Judenitsch, T. siehe Maljarow, K. L.
Jureček, M. Bestimmung geringer Mengen von organischen Arsenverbindungen in der Luft 423.
Jurowski, A. S. Schnellbestimmung des Gesamtschwefels von Kohlen oder Koksen nach Eschka 234.
Juschtschenko, S. Apparat zur Kontrolle der Ammoniak-Oxydation bei der Herstellung von Salpetersäure 302.

Käding, H., Mumbrauer, R. und Riehl, N. Gesetzmäßigkeiten bei isomorpher Abscheidung kleiner Substanzmengen mit krystallisierenden Salzen 325.
Källström, E. Bestimmung von Sympatol 368.
Kahane, E. und Brard, D. Zerstörung organischer Substanzen nach der Salpeter-Schwefel-Perchlorsäuremethode zur Bestimmung von Chrom und Mangan 150.
Kahane, E. und Stefanesco, V. Zerstörung der organischen Stoffe nach der Salpeter-Schwefel-Perchlorsäuremethode 150.
Kaiser, H. und Wetzel, E. Bestimmung des Alkohols im Blut nach Genuß bekannter Biermengen 78. — Nachweis von Aceton im Harn 417, 421.
Kaiser, H., Wetzel, E. und Beischer, D. Vorkommen von Acetessigsäure im Harn 421.
Kalmykowa, H. W. siehe Kutschinski, P. K.
Kappelmacher, H. siehe Feigl, F.
Karaoglanov, Z. und Sagortschev, B. Reaktion von Natriumoxalat mit Bleichlorid- oder -bromidlösung 324.
Kardakowa, Z. I. Bestimmung des Schwefels in metallischem Eisen und gleichzeitige Bestimmung von Schwefel und Kohlenstoff 299.
Karrer, P. Lehrbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. 144.
Karsten, A. Eine neue tragbare Analysenlampe für die Luminescenzanalyse 280.
Karsten, P. Colorimetrische Bestimmung von Kupfer 172, 174.
Kass, C. B. siehe Becker, A. E.
Katsura, S., Hatakeyama, T. und Tajima, K. Bestimmung der Phosphatide in Geweben 381.
Kattwinkel, R. Bestimmung der Backfähigkeit von Kohlen 235.
Kauko, Y., Carlberg, J. und Mantere, V. Bestimmung der Kohlensäure in der Luft 424.
Kautsky, H. und Hirsch, A. Nachweis von Sauerstoff mittels Phosphorescenztilgung der Trypaflavinadsorbate 430.
Mc Kay Chace, E. Colorimetrische Bestimmung der Aldehyde mit fuchsinschwefliger Säure 81.
Kehren, M. Über den gegenwärtigen Stand der Oleine in der Textilindustrie 66.
Kellermann, K. siehe Bircken-bach, L.
Kendall, A. I. siehe Friedemann, Th. E.
Kent-Jones, D. W. und Herd, C. W. Bestimmung von Blei in sauren Calciumphosphatlösungen 220.
Keppeler, G. Untersuchung über die Veränderlichkeit der chemischen Eigenschaften von Glasoberflächen 74.
Keune, O. Bestimmung von Molybdän in Stahl und Eisen 386.
Kilpi, S. Die Theorie des Titrierfehlers 390. — Anwendung der klassischen Dissoziationskonstante bei Säure-Basen-Titrationen 391, 396. — Titration des Salzes einer schwachen Säure mit einer starken Säure 393. — Verdrängungstitration von Ammoniak in wäßrig-alkoholischer Lösung 393. — Stufenweise Titration einer zweibasischen Säure 394.
King, E. J. Mikrobestimmung kleiner Mengen Barium 439.
Kirillowa, R. E. siehe Komar, N. W.

Kishi, S. siehe Toyoda, H.

Klemenc, A., Wechsberg, R. und Wagner, G. Gasanalytische Bestimmung von Kohlensuboxyd neben Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff 427.

Klimmer, M., Haupt, H. und Borchers, F. Bestimmung der Bakterien in Milch 456.

Klinger, P., Schließmann, O. und Zänker, K. Spektralanalytische Bestimmung von Silicium in Stahl und Hartguß 202, 204.

Klinger, P., Stengel, E. und Koch, W. Potentiometrische Bestimmung von Molybdän im Stahl 8.

Klinow, I. J. und Arnold, T. I. Schnellanalyse von Aluminiumlegierungen 50.

Kljatschko, A. Vor- und Nachteile der Spektralanalyse für Leichtmetalle 208.

Knigge, G. Bestimmung des Glycerins in flüssiger Seife 308. — Bestimmung des freien Alkalis in Seifen 312.

Knippenberg, E. siehe Alten, F.

Koch, W. siehe Klinger, P.

Koenig, P. und Dörr, W. Bestimmung des Nicotins in Tabak und Tabakrauch 54.

Kolthoff, I. M. Mitfällen und Nachfällen. Altern von Niederschlägen 321. — Adsorption an der äußeren Oberfläche des Niederschlags 326. — Austauschadsorption und Adsorptionsindikatoren 329. — Siehe auch Sandell, E. B.

Kolthoff, I. M. und Elmquist, Ruth. Bildung von Doppelsalzen von Lanthanoxalat mit Alkalioxalaten 324.

Kolthoff, I. M. und Molzau, R. Nachfällen und Altern von Metallsulfiden 323.

Kolthoff, I. M. und Pearson, E. B. Nachfällen von Zinksulfid mit Kupfersulfid 322.

Kolthoff, I. M. und Rosenblum, Ch. Altern von frisch gefälltem Bleisulfat mit Thorium B als radioaktivem Indikator 330, 331, 332. — Einfluß von auf frisches Bleisulfat adsorbiertes Wollviolett auf die Umkrystallisation 332.

Kolthoff, I. M. und Sandell, E. B. Untersuchungen über Mitfällen und Altern von Calciumoxalat 322, 327, 331. — Mitfällen von Kationen und Anionen durch Calciumoxalat 328.

Komar, N. W. und Kirillowa, R. E. Bestimmung von Magnesium als Oxychinolat 442.

Komarowsky, A. S. und Nasarenko, W. A. Über den Nachweis des Oxalat-Ions durch Entfärbung der Indigolösung nach N. A. Tananaeff und A. A. Budkewitsch 413.

Komarowsky, A. S. und Poluektoff, N. S. Tüpfelreaktion auf Indium 291.

Konarzewski, J. und Lukaszewicz, W. Bestimmung von Calciumoxyd neben Calciumsilicat 225.

Koppel, I. Chemiker-Kalender 1936 199. — Siehe auch Abegg, R.

Korenman, I. M. Mikrochemischer Nachweis von Quecksilber 285.

Korobow, N. Neue Indikatoren zur Bestimmung von Wolfram 198. — Siehe auch Raichinstein, Z.

Koslowsky, M. T. und Penner, A. J. Mikrochemischer Nachweis von Blausäure mit Alloxan 295.

Krasnitz, A. siehe Osborn, R. A.

Kraus, R. Bestimmung von Schwefelsäurenebeln in Röst- und Kontaktgasen der Schwefelsäure-Industrie 431.

Krause, A. G. siehe Underhill, P. F.

Krauz, C. und Štěpánek, I. Trennung von Pikrin- und 2,4,6-Trinitrobenzoesäure 453.

Krolewetz, S. M. Analyse chromhaltiger Schlacken der Chromnickelstahlfabrikation 143.

Krumholz, P. Nachweis des Quecksilbers neben Kupfer 286. — Siehe auch Feigl, F.

Kühnl Hagen, S. Nachweis kleiner Fluormengen 295.

Küster - Thiel, Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker 41. — 45. Aufl. 198.

Kuhn, R. und Lederer, E. Untersuchung von Gräsern 158.

Kulikow, I. W. und Panowa, S. W. Farbenreaktionen von Nitroverbindungen 151.

Kunz, J. Scheidung der Erdalkali- und Alkali-Ionen 229.

Kuraš, M. siehe Dubský, J. V.; Spacu, G.
Kurmies, B. siehe Alten, F.
Kutschinski, P. K. und Kalmykowa, H. W. Bestimmung geringer Mengen von Chrom im Schmiedeeisen 142.

Lal Vaish, B. und Prasad, M. Bestimmung von Kaliumbichromat und Kaliumpermanganat in einer Lösung 132.
Lampe, B. Bestimmung der Dichte des Benzins in einem Benzin-Spiritus-Gemisch 70.
Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen 5. Aufl., 3. Ergänzungsband. II. Teil 199.
Landon. Reaktionen und Bestimmung der Oxydationsprodukte des Äthers 154. — Einfluß verschiedener Faktoren bei der Autoxydation des Äthers 156. — Siehe auch Demougin, P.
Landsberg, G. S., Mandelstam, S. L. und Raiski, S. M. Spektralanalytische Bestimmung von Silicium im Stahlguß 203.
Lang, R. und Gottlieb, St. Neue Wege zur oxydimetrischen Bestimmung von Molybdän. I. Ein Vanadatverfahren 1.
Lange, B. Anwendungsmöglichkeit photoelektrischer Apparate in der Chemie 35.
La Rosa, L. Farbreaktion auf Magnesium 228.
Lasky, S. G. Schnellbestimmung von Magnesia in Dolomit 228.
v. Laue, M. Die Interferenzen von Röntgen- und Elektronenstrahlen 201.
Lautenschläger, L. Bestimmung des Camphers 184.
Lavollay, J. siehe Javillier, M.
Leaper, J. M. F. Bestimmung der Verseifungszahl von Wachsen und Fetten 65.
Leclercq, L. siehe Stainier, C.
Lederer, E. siehe Kuhn, R.
Lederer, E. L. Bewertung des Schäumens von Seifenlösungen 315.
Leeman, W. G. Bestimmung von Antimon 211.
Lees, A. siehe Elsdon, G. D.
Lerer, M. Bestimmung des mittleren Molekulargewichts von Mineralölen und polymerisierten Kohlenwasserstoffen 304.
Lesničenko, K. Bestimmung von Mononitrotoluol 151.
Letonoff, T. V. siehe Anderson, A. K.
Lettner, H. siehe Bleyberg, W.
Levine, V. E. und Richman, E. Reaktionen von Terpenen mit Antimontrichlorid 152.
Lewin, A. B. Volumetrische Bestimmung des Natriums 406.
Lewis, E. J. siehe Park, B.
Liberalli, C. H. Nachweis des dreiwertigen Eisens durch Rhodanide 53.
Lieb, H. und Zacherl, M. K. Apparatur zur Bestimmung der Milchsäure 448.
Limmer, G. siehe Scheibe, G.
Lindenfeld, K. Bestimmung der Phosphorsäure in Phytinpräparaten 383.
Litterscheidt, W. siehe Bunte, K.
Lockemann, G. Bestimmung von Arsen 343, 344.
London, M. E., Shadanowskaja, A. P., Gontscharenko, K. M. und Berger, E. B. Bestimmung des Sulfat- und Pyritschwefels in Kohlen 235.
Longinescu, G. G. Neuere Methoden in der analytischen Chemie 40.
Lorant, J. St. und Reimann, F. Bestimmung von Sulfid im Stuhl 463.
Lordkipanidze, S. siehe Petrenko-Kritschenko, P.
Lu, M. N. siehe Travers, A.
Ludewig, W. Ausgasungsgrad von Koksen 238. — Siehe auch Brückner, H.
Lukaszewicz, W. siehe Konarzewski, J.
Luszczak, A. siehe Graßberger, R.

Macmahon, P. S. und Srivastava, L. N. Kryoskopische Messungen an indischer Milch 454.
Mahr, C. Anorganische Komplexverbindungen in der analytischen Chemie IV. Nachweis und Bestimmung des Quecksilbers 241. — Bestimmung des Kupfers mit Reineckesalz 244.
Mainsbrecq, V. Molekularkonstante der Milch 454.

Maljarow, K. L. und Judenitsch, T. Colorimetrische Bestimmung kleiner Natriummengen im Brunnenwasser 61.
Mandelstam, S. L. siehe Landsberg, G. S.
Mantere, V. siehe Kauko, Y.
Marden, J. W. Bestimmung von Blei als Sulfat 108.
Marques, Br. E. Fraktionierte Fällung von radioaktivem Bariumsulfat 439.
Marsengo, L. siehe Sconzo, A.
Marshall, C. A. siehe Brown, G. G.
Martin, F. W. Anwendung filtrierten ultravioletten Lichtes bei forensischen Untersuchungen 75.
Martin, H. E. siehe Mc Bain, J. W.
Martini, Alfred siehe Holluta, J.
Martini, Ardoino. Bestimmung von Schwermetallen mit Pyramidon 284. — Mikrochemischer Nachweis von dreiwertigem Rhodium 288.
Martini, Ardoino und Berisso, B. Bestimmung von Schwermetallen mit Pyramidon 284.
Maruschkin, M. N. Natriumrhodizonat als Indikator bei der quantitativen Bestimmung von Sulfat-Ionen in Säuregemischen 38.
Massart, J. siehe Stainier, C.
Matthews, J. W. und Briscoe, H. V. A. Filter aus flüchtigen festen Stoffen zur Staubsammlung 240.
Maxfield, L. S. siehe Newell, I. L.
Meier, F. W. siehe Bucherer, H. Th.
Mewis, A. siehe Breckpot, R.
Meyer, R. E. Titrimetrische Bestimmung von Carbonylverbindungen mit Hydroxylaminchlorhydrat 152.
Michalski, E. Geräte für genaue Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit 39.
Mihaéloff, S. Bestimmung der Kohlensäure und Nachweis von Kohlenoxyd in Luft 427.
Milbourn, M. Spektralanalytische Bestimmung von Verunreinigungen in Kupfer 210.
Miller, C. F. Farbreaktion auf Magnesium 228.
Miller, E. S. Analyse von β-Carotin und Blattxanthophyll in 13 Pflanzengeweben 156, 157.
Miller, H. S. siehe Whitehead, T. H.
Mistretta, A. Bestimmung des anorganischen Phosphors im Blutserum 372.
Mitchell, C. A. Colorimetrische Bestimmung der Oxalsäure 365.
Möller, S. Bestimmung von Aceton im Harn 417.
Mohler, H. und Hämmerle, W. Gewinnung der Bukettstoffe des Kirschwassers 159.
Mohler, H. und Herzfeld, E. Vorkommen von Diacetyl in Milchprodukten 160.
Molterer, H. siehe Feigl, F.
Moltzau, R. Einfluß von Quecksilbersulfid auf die Fällung von Zinksulfid 323. — Siehe auch Kolthoff, I. M.
Monforte, F. siehe Scagliarini, D.
Morgan, D. siehe Guthrie, B.
Moritz, H. Anwendung der chemischen Emissionsspektralanalyse bei Werkstoffuntersuchungen in der Industrie 201. — Siehe auch Cissarz, A.
Muchina, C. S. und Solotarewa, M. G. Volumetrische Bestimmung von Chrom, Mangan und Vanadin in Stählen mit Diphenylamin als Indikator 46.
Mühlsteph, W. Fehlerquellen der Arsenbestimmung nach der Reaktion von Gutzeit auf Papierstreifen 333.
Müller, F. und Dürichen, W. Methodik der photoelektrischen Analyse mit Wechsellicht 278.
Müller, W. J. und Jandl, E. Apparatur zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koksen 238.
Mukherjee, I. N. und Ray, H. L. Bestimmung von Blei als Bleichromat 115.
Mumbrauer, R. siehe Käding, H.
Murray, H. D. Untersuchung von Fetten, Wachsen und Cremen 61.
Murray, W. siehe Colbeck, E. W.; Haslam, J.

Nagatkin, J. G. Eine schwankungsfreie Erhitzungsvorrichtung 280.
Nagy, V. L. Bestimmung kleiner Nicotinmengen in Tabakrauch 56.
Nagy, V. L. und Barta, L. Bestimmung des Nicotins in Tabak 56.
Naik, Y. G. siehe Paranjpe, G. R.

Nasarenko, W. A. siehe Komarowsky, A. S.
Neu, R. Vorkommen von Eisen in Äther 155.
Neuhaus, F. W. Über den Einfluß des Fluors auf die Fällung der Phosphorsäure mit Ammonmolybdat 416.
Neundeubel, L. siehe Fischbeck, K.
Newell, I. L. siehe Ficklen, J. B.
Newell, I. L., Ficklen, J. B. und Maxfield, L. S. Nachweis von Zinn II mit Kakothelin 52.
Newton, R. H. siehe Varga, F. B.
Nicholls, J. R. Bestimmung von Blei in Calciumphosphat 220.
Nickolls, L. C. Bestimmung von Wismut in Kupfer 436. — Analyse aluminiumhaltiger Magnesiumlegierungen 444.
Noguès. Nachweis von Nitrit in Äther 155.
Norberg, B. Mikrobestimmung von Phosphatiden im Blut 381.
Norberg, B. und Teorell, T. Mikrobestimmung von Phosphatiden in Geweben 380.
Noto, F. und Perciabosco, F. Nachweis von Oxalsäure in Citronensäure 366.
Nussberger, G. Darstellung der Ergebnisse der Mineralwasseranalysen 229.

Oestermann, H. Anormale Gefrierpunkte bei Milch 454.
Ollgaard, E. Titrimetrische Bestimmung von Sulfaten im Plasma 459.
Opicúska-Blauth, J. Jodometrische Bestimmung des Quecksilbers in Organo-Quecksilberverbindungen 149.
Oppenheimer, C. Die Fermente und ihre Wirkungen. Supplement. Liefg. 1 u. 2. 145.
Orla-Jensen und Winther, M. O. Nachweis der Erhitzung der Milch 458.
Orlow, N. A. und Broun, A. S. Verwendung von Kaliumbichromat zur Absorption des bei der Schwefelbestimmung von Mineralölen gebildeten Schwefeldioxyds 304.
Ormandy, W. R., Pond, T. W. M. und Davies, W. R. Bestimmung des Alkoholgehaltes und der Wassertoleranz in Alkohol-Benzingemischen 71.
Osborn, R. A. und Krasnitz, A. Untersuchung von Quecksilberoxyd als Katalysator bei der Kjeldahlbestimmung mit Zinnkästen als Kühler 150. — Untersuchung von Selen, Quecksilber und Kupfer als Katalysatoren bei der Kjeldahlmethode 150.
Osburn, O. L., Wood, H. G. und Werkman, C. H. Bestimmung der Ameisen-, Essig- und Propionsäure in Gärgemischen 364.
Ostroshinsskaja, G. I. Schnellbestimmung von 1, 2, 4-Diazonaphtholsulfosäure und einiger ihrer Derivate 452.
O'Sullivan, D. Einfluß des Amyläthers auf die Ergebnisse der Fettbestimmung in Milch 453.

Page, G. R. siehe Hampshire, C. H.
Paget und Desodt. Reaktionen der Barbitursäuren 452.
Paillard, H. siehe Briner, E.
Panowa, S. W. siehe Kulikow, I. W.
Pantschenko, A. N. und Smirnow, G. S. Bestimmung der Rhodangruppe in organischen Verbindungen 151.
Paranjpe, G. R. und Naik, Y. G. Staubkernauszählung in Luft 238.
Park, B. und Lewis, E. J. Spektrographische Bestimmung von kleinen Mengen Antimon in feinstem Raffinadekupfer 211.
Pearson, E. B. siehe Kolthoff, I. M.
Peltzer, J. Bestimmung des Alkohols in Blut und Urin 78.
Penner, A. J. siehe Koslowsky, M. T.
Penniman, W. B. D. und Randall, W. W. Bestimmung des Camphers 184.
Perciabosco, F. siehe Noto, F.
Per Ekwall. Oberflächenspannungstitration von Seifenlösungen 309.
Peter. Bestimmung des Nicotins in Tabak und Tabakrauch 54.
Peterman, F. I. siehe Underhill, P. F.
Peters, Cl. Neuartige Mischkrystallbildung 325.
Petrenko-Kritschenko, P. und Lordkipanidze, S. Bestimmung der Carbonylgruppe von Aldehyden und Ketonen 185.

Petrescu, E. siehe Chaborski, G. L.
Petrey, A. W. Spektralanalytische Bestimmung von Natrium 206.
Pett, L. B. Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Phosphor neben Arsen 446.
Pfundt, O. siehe Jander, G.
Piccard, J. siehe Willstätter, R.
Piccardi, G. Nachweis des Germaniums in der Zinkblende 126.
Pieper, J. Genauigkeit der graphischen Auswertung konduktometrischer Titrationen 39.
Pike, N. R. siehe Ficklen, J. B.
v. Pilat, St. und Sereda, J. Analyse von Mineralölsulfosäuren in Gemischen mit Naphthensäuren und Mineralölen 68.
Pinsl, H. Bestimmung von Silicium im Aluminium 386.
Pitsch, H. siehe Doczekal, R.
Pizer, N. H. Nachprüfung der Kieselwolframsäuremethode zur Nicotinbestimmung 59.
Plimmer, R. H. A. Mikrobestimmung des Phosphors in Blutserum 372.
Plücker, W. Bestimmung des Schmutzes in Milch 456.
Poethke, W. Bestimmung des freien Alkalis in Seifen 310.
Pohl, R. W. Einführung in die Elektrizitätslehre, 4. Aufl. 200.
Poluektoff, N. S. Tüpfelreaktion auf Selen 294. — Siehe auch Komarowsky, A. S.
Pond, T. W. M. siehe Ormandy, W. R.
Popesco, A. siehe Ionesco-Matiu, A.
Popow, P. A. Saponin- und Seifenlösungen 307.
Porai-Koschitz, A. E. und Tscherwinskaja, L. W. Anwendung von Azofarbstoffen mit einem Diphenylaminrest als Indikatoren auf salpetrige Säure 39.
Porter, D. J. und Cryder, D. S. Pipette für die langsame Verbrennung bei der Gasanalyse am glühenden Platindraht 422.
Porter, L. E. Nachweis von Wolfram, Molybdän, Titan und Vanadin 124.
Potapow, A. L. Colorimetrische Bestimmung von toxisch wirkendem Aluminium in Böden 73.
Potschinok, Ch. N. Bestimmung von Strontium als Oxalat in reinen Strontiumsalzen 363.
Power, F. W. und Hauber, E. S. Bestimmung von Bienenwachs in Kerzen 64.
Prasad, M. siehe Lal Vaish, B.
Prescher, J. Prüfung der vergällten Salze 158.
Proskuriakoff, N. und Temerin, S. Bestimmung der Phosphorsäure in biologischem Material 373.
Provinciali, C. Toxikologischer Nachweis des Cers in Organen und Exkreten 76.
Pyriki, C. Bestimmung von Nicotin in Tabakrauch 58.

Quartaroli, A. Mikronachweis von Wasserstoffsuperoxyd und Magnesium 292, 293.

Rabowsky, G. W. Volumetrische Bestimmung von Barium 438.
Raby, E. C. siehe Bartholomew, E. T.
Radley, J. A. Untersuchung von weißen Wachsen unter der Quarzlampe im ultravioletten Licht 64.
Raichinstein, Z. und Korobow, N. Neue Indikatoren zur direkten Titration von Wolframat mittels Bleinitrats 192. — Bestimmung von Molybdän und Wolfram 192, 193, 195. — Eignung der Diazofarbstoffe als Adsorptionsindikatoren 192.
Raiski, S. M. siehe Landsberg, G. S.
Randall, W. W. siehe Penniman, W. B. D.
Ranke-Madsen, E. siehe Jensen, K. A.
Ravenna, C. Chimica Pedologica. Il Terreno Agrario ed i Fertilizzanti 233.
Rây, H. L. siehe Mukherjee, I. N.
Rây, P. und Ray, R. M. Nachweis von Silber 289.
Ray, R. M. siehe Rây, P.
Redmond, J. C. Schnellbestimmung von Magnesium in Portland-Zement und ähnlichen Silicaten 442.
Reetz, Th. siehe Simon, A.
Reichert, B. Reaktion auf Kalium 400.
Reimann, F. siehe Lorant, J. St.
Richman, E. siehe Levine, V. E.
Riedl, Else siehe Gerlach, Walther.
Riehl, N. siehe Käding, H.

Riess, C. Analyse der sulfonierten Öle 67.
Rigamonti, R. Bestimmung der Ameisensäure in Gegenwart von höheren Fettsäuren 364.
Ripan-Tilici, Raluca. Argentometrische Halogenid-, Rhodanid-, Selenocyanid- und Cyanattitrationen neben Cyaniden mit Adsorptionsindikatoren 16. — Die potentiometrische Bestimmung von Selenocyaniden neben Cyaniden 189.
Roach, F. L. Stahluntersuchung mit dem Spektrographen 203.
Robertson, I. M. und Shewan, J. M. Modifizierte Chromsäuremethode zur Bestimmung des Kohlenstoffs in organischen Verbindungen 145.
Roche, J. Bestimmung von Phosphor in biologischem Material 373.
Rogers, T. H. Bestimmung von Harz in Benzin 72.
Rojahn, C. A. und Haugg, J. Fett-, Öl- und Fettsäurebestimmung in Seifen 318.
Rollwagen, W. siehe Gerlach, Walther.
Romeo, A. Jodometrische Bestimmung von Barium 437.
Rosenblum, Ch. siehe Kolthoff, I. M.
Rosenthaler, L. Nachweis von Blut 77.
Roth, W. A. und Scheel, K. Landolt-Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen 199.
Rothschild, F. Stufenphotometrische Bestimmung des Phosphors nach Fiske und Subbarow 37.
Rouse, A. H. siehe Anderson, A. K.
Rowaan, P. A. Bestimmung von Arsen in Schwefel 446.
Rüdisüle, A. Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente. I. Nachtragsband, I. Abteilung 123.
Ruggli, P., Stoll, A. und Walker, O. Zusammenstellung der Reaktionen der in der Schweiz zum Färben von Lebensmitteln zugelassenen natürlichen organischen Farbstoffe 232.
Ruiz, A. S. siehe Collazo, J. A.
Ruszkowski, M. Bestimmung des Camphers 185.
Rybak, B. M. Beurteilung der Aktivität von in der Mineralölreinigung verwendeten Bleicherden 305.
Rybak, B. M. und Bljumin, I. Untersuchung des bei der Schmierölraffination anfallenden Säuregoudrons 305.
Rybin, S. I. Bestimmung des Essigsäureanhydrids in Gegenwart von organischen Säuren und Mineralsäuren 448.

Să, A. Mikrochemischer Nachweis von Wismut und Antimon 287.
Sacharow, A. Bestimmung der Pikrinsäure und ihre Ausscheidung aus Wasserlösungen 452.
Sagortschev, B. siehe Karaoglanov, Z.
de Saint-Mars, J. siehe Woog, P.
Sánchez, J. A. Bestimmung von α-Phenylchinolin-β-Carbonsäure369.
Sandell, E. B. siehe Kolthoff, I. M.
Sandell, E. B. und Kolthoff, I. M. Untersuchungen über den Wassergehalt von Calciumoxalat 322.
Šandera, K. siehe Böttger, W. Physikalische Methoden der analytischen Chemie 199.
Sartori, M. Die Chemie der Kampfstoffe 233.
Scagliarini, D. und Monforte, F. Farbreaktion der Alkalisulfide 128.
Schaaf, F. Stufenphotometrische Bestimmung von Phosphor in kleinen Blutmengen 376.
Schachno, A. P. Standardmethoden der Sowjet-Union zur Untersuchung von Steinkohlen 316.
Schaposchnikoff, W. G. Verhalten der Oxalsäure gegen Indigo-Chromsäure 413.
Scharoiko, P. N. siehe Archarow, W. I.
Scharrer, K. Bestimmung der Phosphorsäure in biologischem Material 374.
Scheel, K. siehe Roth, W. A.
Scheibe, G., Hammerschmid, H. und Limmer, G. Spektrographische Bestimmung von Silicium in Eisen 205.
Scheibe, G. und Schöntag, A. Spektralanalytische Untersuchungen des Systems Eisen-Silicium 204.
Schemjakin, F. M. Bestimmung von Vanadin mit Ammonbenzoat und von Titan mit Tannin 301.

Scheringa, K. Über Kieselsäure in Sol- und Gelform im Zusammenhang mit der Analyse von wasserglashaltiger Seife 309.
Schifrin, M. G. Bestimmung des Gesamtschwefels von Kohlen 234.
Schindler, T. D. siehe Guggenheim E. A.
Schlesinger, H. I. und van Valkenburgh, H. B. Konstitution des EisenIII-rhodanids und Rhodanreaktion des dreiwertigen Eisens 52.
Schließmann, O. Spektroskopische Bestimmung von Legierungsbestandteilen in Sonderstählen 202. — Siehe auch Klinger, P.
Schmatolla, O. Bestimmung des Camphers 184.
Schmatolla, V. O. Prüfung der weißen Vaseline 318.
Schmidt, E. und Tornow, E. Nachweis von Quecksilber 287.
Schmidt, Julius und Hinderer, W. Nachweis von Blut 77.
Schmidt, Otto. Nachweis geringer Blutmengen in gerichtlichen Fällen 77.
Schnetka, M. Nachweis der ordnungsmäßigen Dauererhitzung der Milch 455.
Schöntag, A. siehe Scheibe, G.
Schubert, H. und Cruse, K. Spektralanalytische Bestimmung des Systems Zinn-Blei 208.
Schubin, M. I. Bestimmung kleiner Mengen Aluminium in eisenhaltigen Kupfer-Zink-Legierungen 49.
Schulek, E. Reinigung des Paraldehyds und seine Prüfung nach dem D.A.B. VI 369.
Schulek, E. und Wolstadt, R. Die titrimetrische Bestimmung des Camphers (und des Hexetons) in Arzneigemischen 183.
Schuster, F. Errechnung der Zündgeschwindigkeit von Gasgemischen 422.
Schwaibold, J. siehe Bleyer, B.
Schwarz, R. siehe Feigl, F.
Schweißinger, E. Prüfung der weißen Vaseline 318.
Sconzo, A. und Marsengo, L. Bestimmung von Chromat neben Bichromat 133.
Sedlatscheck, K. siehe Biltz, H.
Sektion des Internationalen Vereins der Lederindustriechemiker. Analyse der sulfonierten Öle 67.
Sendroy, J. siehe van Slyke, D. D.
Sereda, J. siehe v. Pilat, St.
Shadanowskaja, A. P. siehe London, M. E.
Shepherd, M. Prüfung der Reinheit von Gasen und unterhalb Zimmertemperatur siedenden Flüssigkeiten 423.
Sherrill, M. S. Löslichkeit von Mercurijodid 399.
Shewan, J. M. siehe Robertson, I. M.
Short, M. N. Erfassungsgrenze des Nachweises von Nickel 283.
Sigwalt, R. siehe Woog, P.
Simon, A. und Reetz, Th. Über die Titration von Wasserstoffsuperoxyd neben Oxalsäure (Alkalioxalaten) 249.
Sirks, H. A. Unterscheidung von Vollmilchpulver und von Butterpulver (Magermilchpulver) 458.
Siwe, St. A. Stufenphotometrische Bestimmung von Phosphor in kleinen Blutmengen 375.
Skrimshire, G. H. siehe Allport, N. L.
Skumburdis, K. siehe Traube, I.
van Slyke, D. D. Messung von Pufferwerten 395.
van Slyke, D. D. und Sendroy, J. Gasometrische Bestimmung der Oxalsäure 366.
Smirnow, G. S. siehe Pantschenko, A. N.
Smith, D. M. Spektrographie von Aluminium und seiner Legierungen 206. — Bestimmung von Kupfer, Eisen, Mangan, Silicium und Titan in Aluminium mit dem Funkenspektrum 208. — Spektralanalytische Bestimmung, von Verunreinigungen in Zinn und Blei 210; von Wismut in Kupfer 210.
Solotarewa, M. G. siehe Muchina, C. S.
van Someren, E. H. S. Spektrographie von Aluminium und seiner Legierungen 206, 207. — Siehe auch Brownsdon, H. W.
Souci, S. W. Gang der qualitativen Analyse anorganischer Stoffe in schematischer Darstellung 122.
Southgate, H. W. und Carter, G. Apparat zur Bestimmung von Alkohol im Urin 78.

Spacu, G. und Kuraš, M. Die Anwendung eines neuen Reagenses zur gravimetrischen Bestimmung einiger Metalle, III. Mitteilung. Die Bestimmung von Blei, Thallium, Wismut und Gold 88.
Spacu, P. Eine gravimetrische Methode für die Bestimmung der Cerosalze 28. — Über die potentiometrische Bestimmung der Cerosalze mit Ferrocyanid 119.
Špetl, F. Bestimmung des Eisens der Aschen von Kohlen und Koks 235.
Spikes, W. F. siehe Benedetti-Pichler, A. A.
Srivastava, L. N. siehe Macmahon, P. S.
Ssawtschenko, P. S. siehe Tananaeff, N. A.
Ssotnikow, E. I. Bestimmung von Oxalsäure und Citronensäure in ihren Gemischen 367.
Stainier siehe Vivario.
Stainier, C. und Leclercq, L. Bestimmung des Silbers in Protargol, Argyrol und Collargol 148.
Stainier, C. und Massart, J. Bestimmung der Ameisensäure in Gegenwart von Essigsäure 365.
Stefanesco, V. siehe Kahane, E.
Stehlík, B. Potentiometrische Verfolgung der Oxydation von Mo III zu Mo V mit Ce IV-sulfat oder Permanganat 8.
Steiger, B. Untersuchung der ruthenium- und osmiumspezifischen Gruppe in organischen Schwefelverbindungen 289.
Steimmig, G. siehe Thiele, J.
Steinbrück, R. Bestimmung von Arsen 334, 343.
Steinhäuser, K. und Ginsberg, H. Colorimetrische Eisenbestimmung mit Rhodaniden 385.
Stengel, E. siehe Klinger, P.
Štěpánek, I. siehe Krauz, C.
Stewart, C. P. und Hendry, E. B. Bestimmung von Phosphor in Blut 376.
Stoll, A. siehe Ruggli, P.
Striganow, A. siehe Baschulin, P.
Stschigol, M. Nachweis der alkalischen Erden und des Magnesiums 127.
Stubbs, J. R. Einfluß des Rührens auf die Gefrierpunktsbestimmung der Milch 454.
Sümegi, L. Ausgasungsgrad von Koksen 238.
Szancer, H. siehe Bazowski, J.
Szebellédy, L. und Jónás, J. Potentiometrische Maßanalyse mit drei Elektrodenpaaren in Serienschaltung 271.

Tajima, K. siehe Katsura, S.
Tananaeff, N. A. und Ssawtschenko, P. S. Bestimmung von Magnesium 443.
Tananaeff, N. A. und Tananajewa, Anna Wassiljewna. Eine Spezialreaktion auf Zirkon 346.
Tananajewa, Anna Wassiljewna siehe Tananaeff, N. A.
Temerin, S. siehe Proskuriakoff, N.
Teorell, T. siehe Norberg, B.
Tettamanzi, A. Bestimmung des Cyanidstickstoffs nach der Kjeldahlmethode 150. — Reaktion von G. Spacu mit Benzidin und Kaliumjodid 287.
Thiel, A. Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker 198.
Thiele, J. und Steimmig, G. Kondensation von o-Phenylendiamin mit Acetylaceton 152.
Thomas, W. H. Bestimmung des potentiellen Harzgehaltes von Crackbenzin 72.
Tomiček, O. und Feldmann, J. Bestimmungen des Säuregehaltes organischer Lösungen von Benzoesäure, Ameisensäure, Salicylsäure, Oxalsäure oder Palmitinsäure mit der Chinhydron-, Antimon- und Tellurelektrode 40.
Toole, E. siehe Barta, L.
Toole, E. J. siehe Andreadis, Th. B.
Tornow, E. siehe Schmidt, E.
Torrisi, D. Bestimmung des Phosphors in Milch 382.
Toyoda, H. und Kishi, S. Mikrobestimmung des Gesamtschwefels in biologischem Material 459.
Trapp, H. Analytische Notizen 255.
Traube, I. und Skumburdis, K. Entgiftung und Veredelung von Tabak und Tabakrauch 55.
Travers, A. und Lu, M. N. Bestimmung der Phosphorsäure neben Arsensäure, Vanadinsäure und Tonerde im Vanadinit 48.

Treadwell, W. D. Reduktion von sauren Molybdän VI-Lösungen im Cadmium-Reduktor 7.

Triché, H. Spektralanalytische Bestimmung, von Magnesium 206; von Silicium 207; von Calcium und Barium in Leichtmetall-Legierungen und Lösungen 207.

Tschebull, E. Apparat zum Verrauchen von Zigaretten 59.

Tschentke, H. L. Reaktionen für Trichloräthylen als Anästheticum 370.

Tscherwinskaja, L. W. siehe Porai-Koschitz, A. E

Ubbelohde, L. Zur Viscosimetrie. Mit einem Anhang: Internationale Tabelle 234.

Udowenko, N. W. Untersuchung von Kalksteinen 73.

Underhill, P. F., Peterman, F. I. und Krause, A. G. Colorimetrische Bestimmung der Oxalsäure 365.

Urbach, C. Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure im Harn 375.

Uzel, R. Berlinerblau als Indikator in der Mercurometrie 38.

Vajagić, B. Untersuchung jugoslavischer Kohlen mit dem Zündpunktprüfer nach H. Jentzsch 237.

van Valkenburgh, H. B. siehe Schlesinger, H. I.

Varga, F. B. und Newton, R. H. Gerät zur Bestimmung von in Gasen enthaltenen Staubteilchen und Dämpfen 422.

Verhoeff, J. A. siehe Hirschel, W. N.

Vivario und Stainier. Molekularkonstante der Milch 455.

Vlugter, J. C. Fehlerquelle bei der Bestimmung des Gehaltes von Spaltbenzinen an aromatischen Kohlenwasserstoffen 71.

Wagenaar, M. Sichtbarmachen undeutlicher oder unsichtbarer Abdrücke von blutigen Fingern 77.

Wagner, G. Neuartige Mischkrystallbildung 325. — Siehe auch Grimm, H. G.

Wagner, Georg, siehe Klemenc A.

Waibel, F. Eignung der Flammenspektralanalyse für quantitative chemische und metallographische Untersuchungen 204.

Waldbauer, Olga. Glockenverfahren zur Bestimmung des Schwefelgehaltes in der Atmosphäre 431.

Walker, O. siehe Ruggli, P.

Walter, E. Bestimmung des Neutralfettes in Seifen 308.

Walter-Levy, Frau L. Analyse von Magnesiumcarbonaten und -hydrocarbonaten 228.

Ward, A. M. siehe Fleck, H. R.

Ward, F. J. Untersuchung von Tintenschriftspuren 75.

Waterman, H. I., van der Hulst, L. J. und Elsbach, E. B. Polymerisationsprobe zur Beurteilung von Terpentinöl 70.

Wdowiszewski, H. Untersuchungen über die Bestimmung von Blei und Antimon in reinen Metallen und deren Legierungen 94.

Wechsberg, R. siehe Klemenc, A.

Weibke, F. siehe Geilmann, W.

Weidenfeld, L. siehe Feigl, F.

Weiland, H. siehe Alten, F.

Weiß, W. Stärkevorkommen, Bestimmungstabelle 158.

Wenusch, A. Abspaltung von Nicotin in stark alkalisierten Tabaken 57. — Theoretische Grundlagen der Nicotinverteilung beim Rauchen von Zigaretten 57.

Werkman, C. H. siehe Osburn, O. L.

Wetzel, E. siehe Kaiser, H.

Whitehead, T. H. und Miller, H. S. Jodometrische Bestimmung von Kupfer 219.

Widdowson, E. M. siehe Mc Cance, R. A.

Willard, H. H. und Young, Philena. Bestimmung von Chrom und Vanadin in Stählen 135, 139.

Willstätter, R. und Piccard, J. Meri-Chinon-imine 287.

Wilson, E. B. siehe Furman, N. H.

Wilson, J. H. siehe Church, A. K.

Winckelmann, J. Mikrochemischer Nachweis von Palladium 289.

Winkler, J. E. R. Spektralanalytische Bestimmung von vorgeschichtlichen Bronzen 209. — Spektralanalytischer Nachweis von Zinn in Kupfer 209.

Winkler, L. W. Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium 123.
Winther, M. O. siehe Orla-Jensen.
Witte, M. Bedeutung der Oberflächenkennzahl für die Beurteilung feiner Staube 239.
Wittka, F. Soapstockanalyse und Neutralölverlust 308.
Wolstadt, R. siehe Schulek, E.
Wood, H. G. siehe Osburn, O. L.
Woog, P., Sigwalt, R. und de Saint-Mars, J. Schnellbestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes in Gasgemischen 432.
Wooten, L. A. siehe Clarke, B. L.
Wulff, P. Foliencolorimeter 310.
Yamamoto, K. und Abe, M. Colorimetrische Messungen nach der „direkten" Methode 37.
Yamamoto, T. Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Wismut in kolloidaler Lösung 437.
Young, Philena siehe Willard, H.H.
Young, T. F. siehe Zscheile jun., F. P.

Zacherl, M. K. siehe Lieb, H.
Zänker, K. siehe Klinger, P.
Zscheile jun., F. P., Hogness, F. R. und Young, T. F. Spektrophotoelektrische Bestimmung von Carotin in Pflanzengeweben 157.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.)

Abdrücke, undeutliche und unsichtbare, von blutigen Fingern, Sichtbarmachen 77.
Acetaldehyd, colorimetrische Bestimmung 85.
Aceton, Nachweis und Bestimmung im Harn 417.
Acetylzahl von Ricinusöl, Bestimmung 66.
Acidität von Säureteeren, Bestimmung 306.
Ackererden, Bestimmung von Magnesium 442.
Äther, Reaktion und Bestimmung der Oxydationsprodukte 154. — Oxydation bei Gegenwart von Aktivkohle 153. — Einfluß verschiedener Faktoren auf die Autoxydation 156.
Äthylperoxyd, Nachweis 156. — Einwirkung von Aktivkohle 153.
Ätzbarit, volumetrische Bestimmung 438.
Aktivität von Bleicherden in der Mineralölreinigung, Beurteilung 305.
Aktivkohle, Einwirkung auf Äthylperoxyd 153.
Aldehyde, aliphatische, colorimetrische Bestimmung 81.
Aliphatische Aldehyde, colorimetrische Bestimmung 81.
Alkali, freies, Bestimmung in Seife 310, 312.
Alkali-Ionen, Scheidung von Erdalkali-Ionen 229.
Alkalische Erden, Nachweis 127.
Alkalisulfide, Farbreaktion 128.
Alkalität verdünnter, wäßriger Seifenlösungen 312.
Alkanna, Nachweis in Lebensmitteln 232.
Alkohol, Bestimmung, in Alkohol-Benzingemischen 71; in Blut und Urin 78.
Alkohol-Benzingemische, Bestimmung, von Benzol 70; von Alkohol und der Wassertoleranz 71.
Altern von Niederschlägen 321.
Alterungsbeständigkeit von Schmierölen, Bestimmung 305.
Aluminium, Nachweis 126; mikrochemischer 292; neben Indium 291. — Bestimmung kleiner Mengen in eisenhaltigen Kupfer-Zink-Legierungen 49; toxisch wirkendes, colorimetrische Bestimmung in Böden 73. — Spektralanalytische Untersuchung 206, 209; von Kupfer, Eisen, Mangan, Silicium und Titan 208.
Aluminiumlegierungen, Schnellanalyse 50. — Spektralanalytische Untersuchung 206.
Aluminiumoxyd, Bestimmung, in chromhaltigen Schlacken der Chromnickelstahlfabrikation 143; in korrosionssicheren Stählen 143.
Ameisensäure, Bestimmung 364; in Gegenwart von höheren Fettsäuren 364; in Gegenwart von Essigsäure 365; des Säuregehaltes von Lösungen mit der Chinhydron-, Antimon- und Tellurelektrode 40; in Gärgemischen 364.
Amine, Bestimmung in Tabak 57.
Ammoniak, Bestimmung in Tabakrauch 57.
Ammoniumsalze, Bestimmung in Milch 457.
Analyse, photoelektrische, mit Wechsellicht 278.
Analysengang, mikrochemischer, ohne Sulfide 282.
Analysenlampe, tragbare, für die Luminescenzanalyse 280.
Analytische Notizen 255.
Anthocyane, Nachweis in Lebensmitteln 232.
Anthrazen, Verwendung als Filter für Staubsammlung 240.

Antimon, Nachweis 41, 42, 357; in Metallen 126; mikrochemischer 287. — Bestimmung, kleiner Mengen in Lot in Gegenwart von Eisen 212; in Bleilegierungen 216; in reinen Metallen und deren Legierungen 94, 100, 102; volumetrische 211; spektrographische kleiner Mengen in Raffinadekupfer 211. — Trennung von den Kationen der zweiten Gruppe 124.
Antimon-Bleilegierungen, Analyse 102.
Antimonelektrode, Anwendung zur Bestimmung des Säuregehaltes von Lösungen organischer Säuren 40.
Antimonsäure, Reduktion mit Quecksilber in salzsaurer Lösung 212.
Antiseptische Flüssigkeiten, Bestimmung von Thymol 319.
Argyrol, Bestimmung von Silber 148.
Arsen, Nachweis 41, 356; in Metallen 126. — Bestimmung, neben Phosphor 446; in Schwefel 446; in Vanadinit 48; volumetrische 211. — Fehlerquellen bei der Bestimmung nach Gutzeit auf Papierstreifen 333.
Arsenverbindungen, organische, Bestimmung in Luft 423.
Arzneigemische, titrimetrische Bestimmung von Campher und Hexeton 183.
Asche, Bestimmung, von Kohlen 316; des Eisens in der Asche von Kohlen 235; von Magnesium in Aschen tierischer und pflanzlicher Gewebe 440.
Atmosphäre, Bestimmung des Schwefels 431.
Atophan, Bestimmung 369.
Ausgasungsgrad von Koksen 238.
Azofarbstoffe mit Diphenylaminrest, Verwendung als Indikatoren auf salpetrige Säure 39.

Backfähigkeit von Kohlen, Bestimmung 235.
Barbitursäuren, Reaktionen 452.
Baritstaub, Zusammensetzung 239.
Barium, Nachweis 128. — Bestimmung, in Eisenerzen 439; in Bleilegierungen 217; volumetrische 437, 438; Mikrobestimmung kleiner Mengen 439. — Spektralanalytische Untersuchung in Leichtmetall-Legierungen 207.
Bariumäthylphosphat, Bestimmung von Barium 439.
Bariumdiäthylphosphat, Bestimmung von Barium 439.
Bariumdiphenylphosphat, Bestimmung von Barium 439.
Bariumhydroxyd, volumetrische Bestimmung 438.
Bariumphenylphosphat, Bestimmung von Barium 439.
Bariumsulfat, radioaktives, fraktionierte Fällung 439.
Base, Titrierfehler beim Titrieren mit Säure 391, 396.
Beimengungen, röntgenographische Bestimmung in Metallen 281.
Benzin, Bestimmung, von Harz 72; der Dichte in einem Benzin-Spiritusgemisch 70. — Gerät zur Bestimmung in Erdgasen auf dem Ölfeld 424.
Benzin-Alkoholgemische, Bestimmung, von Benzol 70; von Alkohol und der Wassertoleranz 71.
Benzin-Spiritusgemisch, Bestimmung der Dichte von Benzin 70.
Benzoesäure, Bestimmung des Säuregehaltes von Lösungen mit der Chinhydron-, Antimon- und Tellurelektrode 40. — Verwendung als Filter für Staubsammlung 240.
Benzol, Bestimmung, in Alkohol-Benzingemischen 70; in Luft 424.
Berlinerblau als Indikator in der Mercurometrie 38.
Bestandteile, löslich und unlöslich verseifbare, Bestimmung in Fetten 63; flüchtige, Bestimmung in Kohle 316.
Bichromat, mikrochemischer Nachweis 290. — Bestimmung, neben Kaliumpermanganat 132; von Chrom 129, 130.
Bienenwachs, Nachweis von Carnaubawachs 64. — Bestimmung, der Säurezahl 62, 65; der Jodzahl 63; in Kerzen 64.
Biologische Materialien, Bestimmung, des Phosphors 371, 374; des als Phosphatid gebundenen Phosphors 377; des Schwefels 458.
Biologische Medien, Bestimmung von Nitratstickstoff 149.
Blattxanthophyll, Bestimmung in Pflanzengeweben 156.
Blausäure, mikrochemische Katalysenreaktion mit Alloxan 295. — Bestimmung in Lösungen mit dem photoelektrischen Trübungsmesser 280.

Blei, Nachweis 41, 42, 356. — Bestimmung, als Bleichromat 107, 115, 116; mit Mercaptobenzthiazol 88; von Tellur 214; in sauren Calciumphosphatlösungen 220; in reinen Metallen und deren Legierungen 94, 102; in Schmierfette und Öl enthaltenden Bleiseifen 306; von Spuren in organischen Substanzen in Gegenwart von Eisen 368. — Trennung und Bestimmung von Spuren in Gegenwart kleiner Eisenmengen 221. — Trennung von Zink in Eisenerzen 220. — Spektralanalytische Untersuchung in Silber 210. — Einfluß verschiedener Reagenzien auf die Bleichromatfällung 110.
Blei - Antimon - Cadmiumlegierungen, Bestimmung von Tellur 214.
Blei-Antimonlegierungen, Analyse 102.
Blei-Calciumlegierungen, Bestimmung von Calcium 217, 227.
Bleicherden. Beurteilung der Aktivität von in der Mineralölreinigung verwendeten Bleicherden 305.
Bleilegierungen, Bestimmung, von Thallium 214; von Tellur 214; von Cer 215; von Antimon 216; von Zinn 216; von Quecksilber 216; von Kupfer 216; von Nickel 216; von Calcium 217; von Barium 217.
Bleisalze, basische, Fällung 217.
Bleiseifen, Schmierfette und Öl enthaltende, Bestimmung von Blei 306.
Blei-Zinn-Legierung, spektralanalytische Untersuchung 208.
Blut, Nachweis, mit 2,7-Diaminfluorenchlorhydrat 77; geringer Mengen in gerichtlichen Fällen 77. — Bestimmung, von Alkohol 78; der Milchsäure 449, 450; der Phosphorsäure 371, 375, 376; des Lipoidphosphors 377; der Phosphatide 381; von Magnesium 441. — Sichtbarmachen von undeutlichen und unsichtbaren Abdrücken von blutigen Fingern 77.
Blutserum, Bestimmung, von Magnesium 442; von Phosphorsäure 371.
Blutspuren, Sichtbarmachen 77.
Boden, Bestimmung des Kohlenstoffs 145; colorimetrische von toxisch wirkendem Aluminium 73.
Borsäure, mikrochemischer Nachweis 296.
Brennstoffe, feste 234.
Brom, argentometrische Titration neben Cyan 20.
Bromate, Nachweis mit dem Quecksilbersulfatreagens 129.
Bromdämpfe, Nachweis in der Luft mit dem Quecksilbersulfatreagens 129.
Bromide, Nachweis mit dem Quecksilbersulfatreagens 129.
Brom-Ionen, Bestimmung 284. — Titration mit Fluorescenzindikatoren 38.
Bronze, vorgeschichtliche, spektralanalytische Untersuchung 209.
Brunnenwasser, colorimetrische Bestimmung von Natrium 61.
Bukettstoffe des Kirschwassers, Gewinnung 159.
Bunsenflamme, Verwendung als Luftprüfer 423.
Butter, Nachweis von Diacetyl 160.
Butterpulver, Unterscheidung von Vollmilchpulver 458.

Cadmium, Nachweis 41, 357; mikrochemischer 285; mit Kaliummercuriselenocyanat 282; mit Pyramidon 285. — Trennung von den Kationen der zweiten Gruppe 124. Spektralanalytische Untersuchung in Silber 210.
Calcium, Prüfung 360. — Nachweis 128; in Gegenwart von Strontium und Barium 360. — Bestimmung 361, 362; als Pikrolonat 224; in Blei-Calciumlegierungen 217, 227. — Spektralanalytische Untersuchung in Leichtmetall-Legierungen 207.
Calciumcarbonat, Titersubstanz zur Einstellung starker Mineralsäuren 363.
Calciumhydroxyd, Löslichkeit in reinem Wasser 361.
Calciumoxyd, Bestimmung in chromhaltigen Schlacken der Chromnickelstahlfabrikation 143; freies, Bestimmung neben Calciumsilicat 225.
Calciumphosphatlösung, saure, Bestimmung von Blei 220.
Calciumsilicate, Bestimmung neben freiem Kalk 227.
Campher, titrimetrische Bestimmung, in Arzneigemischen 183; in Campherspiritus 183.
Campherspiritus, Bestimmung von Campher 183.
Caramel, Nachweis in Lebensmitteln 232, 233.

Carbonylverbindungen, titrimetrische Bestimmung mit Hydroxylaminchlorhydrat 152.
Carminsäure, Nachweis in Lebensmitteln 232.
Carnaubawachs, Nachweis in Bienenwachs 64. — Untersuchung unter der Quarzlampe 64.
β-Carotin, Bestimmung in Pflanzengeweben 156.
Carotinoide, Nachweis in Lebensmitteln 232.
Casein, Bestimmung des Phosphors 384.
Cer, toxikologischer Nachweis in Organen und Exkreten 76. — Bestimmung in Legierungen 215.
Cerosalze, gravimetrische Bestimmung 28; potentiometrische mit Ferrocyanid 119.
Chinhydronelektrode, Anwendung zur Feststellung des Säuregehaltes organischer Lösungen von Benzoesäure, Ameisensäure, Salicylsäure, Oxalsäure oder Palmitinsäure 40.
Chlor, argentometrische Titration neben Cyan 18.
Chlordämpfe, Nachweis in der Luft mit dem Quecksilbersulfatreagens 129.
Chloride, Nachweis mit dem Quecksilbersulfatreagens 129. — Bestimmung neben Bromid 46.
Chlor-Ionen, Titration mit Fluorescenzindikatoren 38.
Chlorophyll, Nachweis in Lebensmitteln 232.
Chlorsäure, mikrochemischer Nachweis 298.
Chrom, Farbreaktion 290. — Nachweis 43, 44, 126; spektralanalytischer in Gemischen mit Kieselsäure 204. — Bestimmung, neben Eisen, Aluminium und Phosphorsäure 134; in Chromaten, Bichromaten und Chromalaun 129; in Stählen 46, 135, 137, 138, 139, 141, 142; in Schmiedeeisen 142; in Schlacken der Chromnickelstahlfabrikation 143; in korrosionssicheren Stählen 143; potentiometrische in Stählen 142; in organischen Substanzen 150; gasometrische 133.
Chromalaun, Bestimmung von Chrom 129, 130.
Chromat, Mikronachweis 290; neben Indium 292. — Bestimmung, neben Bichromat 133; von Chrom 129, 130; jodometrische 131; gasometrische 133. — Trennung von Mangan 291.
Chromeisenstein, Bestimmung von Chrom 135.
Chromnickelstähle, röntgen- und optisch spektrographische Untersuchung der Flockenbildung 204.
Chromnickelstahlfabrikation, Analyse chromhaltiger Schlacken 143.
Chromverbindungen, technische, Bestimmung von Chrom 133.
Cinchoninjodid, Verwendung als Reagens zur Bestimmung von Wismut 30.
Citral, Reaktion mit Antimontrichlorid 152.
Citrate, Nachweis von Citronensäure 367.
Citronensäure, Farbreaktion 366. — Nachweis, von Oxalsäure 366; in Citraten 367. — Bestimmung 367, 447; neben Oxalsäure 367.
Cochenille, Nachweis in Lebensmitteln 232.
Cocoskohle, Einwirkung auf Äthylperoxyd 153.
Collargol, Bestimmung von Silber 148.
Colorimetrie 36. — Untersuchung der Färbung 279.
Colorimetrische Messungen 37.
Crackbenzin, Bestimmung des potentiellen Harzgehaltes 72.
Creme, Bestimmung, des Wassers 62; der Säurezahl 62. — Untersuchung 61.
Cyan, Bestimmung in Quecksilberoxycyanid 150.
Cyanat, argentometrische Titration neben Cyaniden mit Adsorptionsindikatoren 16, 22.
Cyanidstickstoff, Bestimmung 150.
Cyansäure, Nachweis mit dem Quecksilbersulfatreagens 129.

Dämpfe, Gerät, zum Nachweis in Luft 423; zur Bestimmung in Gasen 422.
Diacetyl, Vorkommen in Milchprodukten 160.
Dial, Reaktion 452.
Diaminazoscharlach, Verwendung als Indikator bei der Bestimmung des Wolframs 193.
Diaminechtscharlach, Verwendung als Indikator bei der Bestimmung des Wolframs 193.

Diazofarbstoffe zur direkten Titration von Wolframat mit Bleinitrat 192.
1, 2, 4-Diazonaphtholsulfosäure, Bestimmung 452.
Dichte von Benzin, Bestimmung in einem Benzin-Spiritusgemisch 70.
Dilitursäure, Reagens zum Nachweis von Kalium 400.
Dinitrophenole, Farbreaktionen 151.
Diphenylamin-Sulfonsäure, innerer Indikator bei der Bestimmung von Chrom und Vanadin in legierten Stählen 135. — Darstellung 135.
Dithionsäure, mikrochemischer Nachweis 297, 298.
Dithizon, Anwendungsbereich als qualitatives und quantitatives Mikroreagens 284.
Dolomit, Bestimmung von Magnesia 228.
Drogen, saponinhaltige, Bestimmung des Gehaltes 307.
Duraluminium, spektralanalytische Untersuchung 206.

Eisen, Rhodanreaktion 52. — Nachweis 43, 126; mit Diisonitrosoaceton 52; mit Rhodanid 53; mikrochemischer, mit Kaliummercuriselenocyanat 282; mit Kaliumquecksilberrhodanid 283; mit Pyramidon 284; mit Rhodaniden 385. — Bestimmung, in Aschen der Kohlen 235; in Aluminiumlegierungen 51; in chromhaltigen Schlacken der Chromnickelstahlfabrikation 143; metallisches, Bestimmung von Schwefel und Kohlenstoff 299. — Spektralanalytische Untersuchung von Germanium 209; der Verunreinigung 206; in Aluminium 208.
Eisenerze, Bestimmung von Barium 439. — Trennung von Blei und Zink 220.
Eisen III-rhodanid, Konstitution 52.
Eisen-Silicium, spektralanalytische Untersuchung 204.
Eisensorten, Ti- und V-haltige, Trennung und Bestimmung von Titan und Vanadin 49.
Elektrolyteisen, Bestimmung von Germanium 209.
Elektrolytkupfer, Bestimmung von Wismut 437. — Spektralanalytische Untersuchung 209. — Gehalt an Germanium 209.
Elemente, spektralanalytische Untersuchung in Metallen 208.
Entflammbarkeit von Grubenstaub, Bestimmung 237.
Entgiftung von Tabak und Tabakrauch 55.
Erdalkalien, Nachweis 127. — Bestimmung 360. — Scheidung von Alkali-Ionen 229.
Erden, alkalische, Nachweis 127.
Erdgase, Gerät zur Bestimmung des Benzins auf dem Ölfeld 424.
Erhitzungsvorrichtung 280.
Erze, Bestimmung, von Chrom 133; von Wismut 433; von Zirkon 349.
Essigsäure, Bestimmung, neben Ameisensäure 365; in Gärgemischen 364.
Essigsäureanhydrid, Bestimmung in Gegenwart von organischen Säuren und Mineralsäuren 448.
Exkrete, toxikologischer Nachweis von Cer 76.
Extraktionsreaktionen bei Dithizonkomplexen 284.

Färbungen in der Colorimetrie und Maßanalyse, Untersuchung 279.
Farbstoffe, organische, von Lebensmitteln, Reaktionen 231.
Ferricyanide, mikrochemischer Nachweis 296.
Ferrisalze, mikrochemischer Nachweis mit Kaliumquecksilberrhodanid 283.
Ferrochrom, Bestimmung von Chrom 135.
Ferro-Phenantrolin, Indikator bei der Bestimmung von Chrom und Vanadin in wolframfreien Stählen 139.
Fette, verseifbare, Prüfung auf unverseifbare Öle und Paraffin 66. — Bestimmung, von Glycerin 62; des Unverseifbaren 62; von Paraffin 63; der löslich und unlöslich verseifbaren Bestandteile 63; der Säurezahl 62; der Jodzahl 63; der Verseifungszahl 65; in Salben und Suppositorien 318. — Untersuchung 61. — Einfluß von Amyläther auf die Bestimmung in Milch 453.
Fettsäure, Bestimmung in Seife 318.
Feuchtigkeit von Kohle, Bestimmung 316.
Filter aus flüchtigen, festen Stoffen zur Staubsammlung 240.
Finger, blutige, Sichtbarmachen unsichtbarer und undeutlicher Abdrücke 77.
Flammenspektralanalyse für chemische und metallographische Untersuchungen 204.

Flaschenmilch, pasteurisierte, colorimetrische Kontrolle 456.
Flavone, Nachweis in Lebensmitteln 232.
Flüchtige Bestandteile, Bestimmung in Kohlen 316.
Flüssigkeiten, unterhalb Zimmertemperatur siedende, Prüfung der Reinheit 423. — Antiseptische, Bestimmung von Thymol 319; biologische, Bestimmung von Phosphor 371.
Fluor, mikrochemischer Nachweis 295. — Bestimmung in Gasen und Lösungen der Superphosphat-Industrie 73. — Einfluß auf die Fällung der Phosphorsäure mit Molybdänsäure 23, 416.
Fluorescenz - Adsorptionsindikatoren für Titrationen im Ultraviolettlicht 38.
Fluorescenzmessung, objektive, mit Hilfe einer Selensperrschichtzelle, Gerät 36.
Fluor-Ion, Nachweis und Bestimmung mit Lanthan 344.
Forensische Untersuchungen, Anwendung filtrierten ultravioletten Lichtes 75.
Formaldehyd, colorimetrische Bestimmung 85.

Gärgemische, Bestimmung von Ameisen-, Essig- und Propionsäure 364.
Gallium, spektralanalytische Untersuchung in Aluminium 207.
Gardenal, Reaktionen 452.
Gasanalyse, Fehlermöglichkeiten nach der Wärmeleitfähigkeitsmethode durch Druckänderungen 422. — Pipette für die langsame Verbrennung an glühendem Platindraht 422. — Waschrohr 359.
Gase, Prüfung der Reinheit 423. — Bestimmung von Fluor 73. — Gerät, zum Nachweis explosionsfähiger Gase in Luft unterhalb und oberhalb der Explosionsgrenzen 423; zur Bestimmung von Staubteilchen und Dämpfen 422.
Gasgemische, Bestimmung von Schwefelwasserstoff 432. — Errechnung der Zündgeschwindigkeit 422. — Definierter Zusammensetzung, Herstellung 255.
Gastechnik, Bedeutung der Kohlenpetrographie 236.
Gefrierpunkte, anormale, der Milch 454.
Geranial, Reaktion mit Antimontrichlorid 152.
Germanium, Nachweis in der Zinkblende 126. — Spektralanalytische Untersuchung in Kupfer und Eisen 209.
Gewebe, Bestimmung, der Milchsäure 451; von Phosphatiden 380; von Schwefel 459; tierische und pflanzliche, Bestimmung von Magnesium 440.
Glanzkohle, petrographische Untersuchung 236.
Glas, Bestimmung der Viscosität 75. — Untersuchung 74.
Glasoberfläche, Veränderlichkeit der chemischen Eigenschaften 74.
Glimmfähigkeit von Tabak, Bestimmung 60.
Glycerin, Bestimmung, in Fetten 62; in Seifenunterlaugen 307; in flüssiger Seife 308.
Glycerophosphate, Bestimmung des Phosphors 383.
Gold, mikrochemischer Nachweis 288. — Nachweis und Bestimmung mit von mit reduzierenden Substanzen getränktem Filtrierpapier 351. — Bestimmung, mit Mercaptobenzthiazol 92; mit Umgehung des Treibverfahrens 257; in Legierungen bei Anwesenheit von Palladium und Zinn 266; in zinnhaltigen Goldlegierungen 267.
Goldlegierungen, zinnhaltige, Bestimmung von Gold 267.
Grubenstaub, Bestimmung der Entflammbarkeit 237.

Hämoglobin, Bestimmung des Schwefels 460.
Halogene, Nachweis mit dem Quecksilbersulfatreagens 129.
Halogenid, argentometrische Titration neben Cyaniden mit Adsorptionsindikatoren 16.
Handelskupfer, Bestimmung von Wismut 437.
Harn, Nachweis und Bestimmung von Aceton 417. — Bestimmung, von Alkohol 78; von Phosphor 376; des Schwefels 461, 462.
Hartguß, spektralanalytische Bestimmung von Silicium 202.
Harz, Bestimmung, des potentiellen Harzgehaltes in Crackbenzinen 72; in Benzin 72.

Harzstoffe, Bestimmung in Säureteer 306.
Hautcreme, Untersuchung 63.
Heizwert, Bestimmung in Kohle 316.
Hexeton, titrimetrische Bestimmung in Arzneigemischen 183.
Hüttenprodukte, Bestimmung von Wismut 433.
Hydrazin, mikrochemischer Nachweis, mit Salicylaldehyd 293; neben Hydroxylamin 294.
Hydroxylamin, mikrochemischer Nachweis 293, 294; neben Hydrazin 294.

Indikatoren für Titrationen im Ultraviolettlicht 38. — Zur direkten Titration von Wolframat mit Bleinitrat 192.
Indium, Tüpfelreaktion 291. — Mikrochemischer Nachweis, neben Aluminium, Zink, Kobalt, Nickel und Mangan 291; neben Chrom und Eisen 292.

Jod, Bestimmung in Luft 161. — Argentometrische Titration neben Cyan 19.
Jodate, Nachweis mit dem Quecksilbersulfatreagens 129.
Jodide, Nachweis mit dem Quecksilbersulfatreagens 129.
Jod-Ion, Bestimmung mit Dithizon 284. — Titration mit Fluorescenzindikatoren 38.
Jodzahl, Bestimmung in Ölen und Fetten 63.
Jonon, Reaktion mit Antimontrichlorid 153.

Käse, holländischer, Färben 231.
Kakaobutter, Säurezahl 62. — Jodzahl 63.
Kalium, Nachweis 42, 43, 400. — Bestimmung in organischen Salzen 148.
Kaliumbichromat, Bestimmung neben Kaliumpermanganat 132.
Kaliumpermanganat, Bestimmung neben Kaliumbichromat 132.
Kaliumquecksilberrhodanid, mikrochemische Anwendung 283.
Kalk, Bestimmung neben Calciumsilicat 227.
Kalk-Natrongläser, Bestimmung der Löslichkeit 74.
Kalkstein, Bestimmung von Magnesium 442. — Untersuchung 73.
Kalksteinstaub, Zusammensetzung 239.
Kalomel, Bestimmung von Quecksilber 319.
Kationen der zweiten Gruppe, Nachweis und Trennung 124, 356.
Kerzen, Bestimmung von Bienenwachs 64.
Kieselsäure, photocolorimetrische Bestimmung neben Phosphorsäure 36; Bestimmung, in Aluminiumlegierungen 51; in chromhaltigen Schlakken der Chromnickelstahlfabrikation 143; in korrosionssicheren Stählen 143; in wasserglashaltiger Seife 309.
Kirschwasser, Gewinnung der Bukettstoffe 159.
Kjeldahl-Methode, Untersuchung der Brauchbarkeit von Quecksilberoxyd, Selen und Kupfer als Katalysatoren 150.
Klopffestigkeit von Motortreibstoffen, Bestimmung 72.
Klopffestigkeitsprüfung 72.
Kobalt, mikrochemischer Nachweis, mit Kaliummercuriselenocyanat 282, 283; mit Pyramidon 284. — Einfluß des p_H-Wertes auf die Fällung mit Oxin 221, 222, 223.
Kohle, Bestimmung, der Feuchtigkeit 316; der Asche 316; des Schwefels 234, 316; der flüchtigen Bestandteile 316; des Heizwertes 316; des Sulfat- und Pyritschwefels 234, 235; des Eisengehaltes der Asche von Kohlen 235; der Backfähigkeit 235; des Zündpunktes 237. — Untersuchung mit dem Zündpunktsprüfer 237. — Bedeutung der Kohlenpetrographie für die Gastechnik 236.
Kohlendioxyd, gasanalytische Bestimmung neben Kohlensuboxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff 427.
Kohlenoxyd, Nachweis in Luft 427. — Bestimmung, als Kohlenoxydhämoglobin 427; mit Kupferchlorürlösungen 428; kleiner Mengen mit dem Draegerschen Kohlenoxydmesser 427; neben Kohlensuboxyd, Kohlendioxyd und Sauerstoff 427.
Kohlenpetrographie, Bedeutung für die Gastechnik 236.
Kohlensäure, Bestimmung in Luft 424, 426, 427. — Apparatur zur Bestimmung 425.

Kohlenstoff, Bestimmung, neben Schwefel im Eisen 299, 300; in organischen Substanzen auf nassem Weg 145, 146.

Kohlensuboxyd, gasanalytische Bestimmung neben Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff 427.

Kohlenwasserstoffe, polymerisierte, Bestimmung des mittleren Molekulargewichts 304; aromatische, Bestimmung in Spalt-Benzinen 71.

Kokse, Bestimmung von Schwefel 234. — Ausgasungsgrad 238. — Apparatur zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit 238.

Konduktometrische Titrationen, Genauigkeit der graphischen Auswertung 39.

Kontaktgase der Schwefelsäure-Industrie, Bestimmung, von Schwefelsäurenebeln 431; von Schwefeltrioxyd 432; von Schwefeldioxyd 432. — Apparatur zur Bestimmung 431.

Kuhmilch, Erkennung eines Zusatzes von Ziegenmilch 456.

Kulturen, Bestimmung der Milchsäure 451.

Kupfer, Nachweis 41, 358; mikrochemischer 287; mit Kaliummercuriselenocyanat 282, 283; mit Kaliumquecksilberrhodanid 284. Objektive colorimetrische Bestimmung, als Sulfat 171; mit Pyridin 171; mit Ammoniak 172; mit Kaliumferrocyanid 174; mit Dimethylglyoxim 176; durch katalytische Beschleunigung der Reduktion von Ferri-Ion durch Thiosulfat 178; röntgenographische von Beimengungen 281; Bestimmung, in Aluminiumlegierungen 51; in Bleilegierungen 216; von Spuren in organischen Substanzen in Gegenwart von Eisen 368; metallisches, Bestimmung von Wismut 434. — Trennung von den Kationen der zweiten Gruppe 124. — Spektralanalytische Untersuchung, von Germanium 209; von Verunreinigungen 210; von Wismut 210; in Aluminium 208, 209. — Einfluß des p_H-Wertes auf die Fällung mit Oxin 221, 223.

Kupfer - Zink - Legierungen, eisenhaltige, Bestimmung kleiner Mengen Aluminium 49.

Lebensmittel, Reaktionen der zum Färben verwendeten organischen Farbstoffe 231.

Legierungen, Bestimmung 214; von Gold bei Anwesenheit von Palladium und Zinn 266; von Silber 268; von Antimon und Blei 94, 102; von Chrom 133; von Zink 301; von Magnesium 445.

Legierungsbestandteile von Sonderstählen, spektralanalytische Bestimmung 202.

Leichtmetall-Legierungen, spektralanalytische Bestimmung von Calcium und Barium 207.

Leitfähigkeit, elektrolytische, Geräte zur Messung 39.

Leitfähigkeitstitrationen 39.

Licht, filtriertes, ultraviolettes, Anwendung bei forensischen Untersuchungen 75.

Lichtfilter für photochemische Arbeiten 35.

Limonadepulver, Bestimmung der Citronensäure 448.

Linimentum saponato-camphoratum, Bestimmung von Campher 187.

Lipoidphosphor, Bestimmung im Blut 377.

Lösungen, Bestimmung, der Blausäure mit dem photoelektrischen Trübungsmesser 280; der Superphosphat-Industrie, Bestimmung von Fluor 73.

Lot, Bestimmung kleiner Mengen Antimon in Gegenwart von Eisen 212.

Luft, Nachweis von Kohlenoxyd 427. — Bestimmung, von Jod 161; geringer Mengen organischer Arsenverbindungen 423; von Benzol 424; von Kohlensäure 424, 426, 427. — Gerät zum Nachweis explosionsfähiger Gase oder Dämpfe unterhalb oder oberhalb der Explosionsgrenzen 423. — Apparatur zur Bestimmung der Kohlensäure in Luft 425. — Staubkernauszählung 238.

Luftprüfer, Verwendung einer Bunsenflamme 423.

Luminescenzanalyse, tragbare Analysenlampe 280.

Magermilchpulver, Unterscheidung von Vollmilchpulver 458.

Magnesia, Bestimmung in Dolomit 228.

Magnesium, Farbreaktion 228. — Nachweis 127, 128; mikrochemischer

in Wasser 293. — Bestimmung, von Zink 301; in Aschen tierischer und pflanzlicher Gewebe 440; im Blut 441; in Blutserum 442; in Ackererden 442; in Solen von Salzseen 442; in Portlandzement und ähnlichen Silicaten 442; in Kalkstein 442; in Legierungen 445; colorimetrische 443. — Trennung von Aluminium in aluminiumhaltigen Magnesiumlegierungen 444. — Spektralanalytische Untersuchung 206, 207. — Einfluß des p_H-Wertes auf die Fällung mit Oxin 221.

Magnesiumcarbonat, Analyse 228.

Magnesiumhydrocarbonat, Analyse 228.

Magnesiumlegierungen, aluminiumhaltige, Analyse 444.

Magnesiumoxyd, Bestimmung, in Dolomit 228; in chromhaltigen Schlakken der Chromnickelstahlfabrikation 143.

Mandelöl, Jodzahl 63. — Säurezahl 62.

Mangan, Nachweis 43, 44, 126; mikrochemischer 282, 283, 292; neben Indium 291. — Bestimmung in organischen Substanzen 150; volumetrische in Stählen 46. — Trennung von Chrom 291.

Manganoxyd, Bestimmung in chromhaltigen Schlacken der Chromnickelstahlfabrikation 143.

Maßanalyse, Untersuchung der Färbung 279. — Potentiometrische mit drei Elektrodenpaaren in Serienschaltung 271.

Materialien, biologische, Bestimmung, des Schwefels 458; des Phosphors 371, 374; des als Phosphatid gebundenen Phosphors 377.

Mattkohle, petrographische Untersuchung 236.

Medien, biologische, Bestimmung des Nitratstickstoffs 149.

Mercaptobenzthiazol, Reagens zur Bestimmung von Blei, Thallium, Wismut und Gold 88.

Mercuriammoniumchlorid, Bestimmung von Quecksilber 320.

Mercuriselenocyanat, mikroanalytisches Reagens 282. — Darstellung 282.

Mercurometrie, Berlinerblau als Indikator 38.

Mercurosalze, mikrochemischer Nachweis 285.

Meßmethoden, photometrische 34.

Messungen, colorimetrische 37.

Metalle, Nachweis von nichtmetallischen Verunreinigungen 126. — Bestimmung, von Antimon und Blei 94, 102; in organischen Verbindungen 148; röntgenographische von Beimengungen 281. — Der zweiten Gruppe, Trennung und Nachweis mit Schwefelwasserstoff 41. — Spektralanalytische Untersuchung der Elemente 208.

Metallphosphate, Fällung 217.

Metallschichten, Messungen der Reflexionsunterschiede 279.

Meteorit, Gehalt an Germanium 209.

Mikroanalysengang, qualitativer ohne Sulfide 282.

Mikrochemie, anorganische 282.

Milch, Storchreaktion 458. — Nachweis der Dauererhitzung 455, 456. — Bestimmung, des Schmutzes 456; der Ammoniumsalze 457; der Milchsäure 449, 450; des Phosphors 382. — Erkennung von Rohmilch in dauererhitzter Milch 455. — Kryoskopische Messung an indischer Milch 454. — Molekularkonstante der Milch 454. — Einfluß des Amyläthers auf die Ergebnisse der Fettbestimmung 453. — Herstellung der Methylenblaulösung für die Schardinger-Reduktaseprobe 458. — Anormale Gefrierpunkte 454.

Milchprodukte, Vorkommen von Diacetyl 160.

Milchprüfung, hygienische 457.

Milchsäure, Bestimmung 449; in Urin, Milch, Blut und Organen 449, 450, 451. — Apparat zur Bestimmung 448.

Mineralien, Bestimmung von Zirkon 349. — Eignung der Ultraviolettlichtquelle zur Erregung der Fluorescenz 36.

Mineralöl, Bestimmung, der Neutralisations- und Verseifungszahl 304; des Molekulargewichts 304; des Schwefels 304. — In Gemischen mit Mineralölsulfosäuren und Naphthensäuren, Analyse 68.

Mineralölreinigung, Beurteilung der Aktivität von Bleicherden 305.

Mineralölsulfosäuren, in Gemischen mit Naphthensäuren und Mineralölen, Analyse 68, 69.

Mineralsäuren, Titration mit Fluorescenz-Adsorptionsindikatoren 38. — Einstellung mit Calciumcarbonat als Titersubstanz 363.

Mineralwasseranalysen, Darstellung der Ergebnisse 229.
Mitfällen von Niederschlägen 321.
Molekulargewicht, mittleres, Bestimmung, von Mineralöl 304; von polymerisierten Kohlenwasserstoffen 304.
Molekularkonstante der Milch 454.
Molybdän, Nachweis 124. — Oxydimetrische Bestimmung 1; neben Eisen 13; neben Kupfer und Vanadin 14; neben Wolfram 15. — Einfluß des p_H-Wertes auf die Fällung mit Oxin 221, 223.
Mononitrotoluol, Bestimmung 151.
Motorenschmieröle, Bewertung 305.
Motortreibstoffe, Bestimmung, des potentiellen Wertes 71; der Klopffestigkeit 72.

Nachfällen von Niederschlägen 321.
Naphthalin, Verwendung als Filter für Staubsammlung 240.
Naphthensäuren, in Gemischen mit Mineralölsulfosäuren und Mineralölen, Bestimmung 69.
Natrium, Nachweis 42, 43; mikrochemischer mit Zink-Uranylacetat 293. — Bestimmung in organischen Salzen 148; colorimetrische in Brunnenwasser 61; volumetrische 406. — Spektralanalytische Untersuchung 206, 207.
Natron-Kalkgläser, Bestimmung der Löslichkeit 74.
Neutralfett, Bestimmung in Seifen 308.
Neutralisationsanalyse, Titrierfehler beim Titrieren mit einer starken Base, bezw. Säure 391.
Neutralisationszahl von Mineralölen, Bestimmung 303.
Neutralöl, Bestimmung in Säureteer 306.
Neutralölverlust bei Ölraffinerien 308.
Nickel, spektralanalytischer Nachweis in Gemischen mit Kieselsäure 204. — Bestimmung in Legierungen 216. — Einfluß des p_H-Wertes auf die Fällung mit Oxin 221, 222, 223.
Nicotin, Bestimmung in Tabak und Tabakrauch 54, 56, 59. — Abspaltung in stark alkalisierten Tabaken 57. — Verteilung, beim Rauchen von Zigaretten 57; im Rohtabak 58.
Niederschläge, Mitfällen, Nachfällen und Altern 321.
Nitranilin, Reaktion 152.
Nitratstickstoff, Bestimmung in biologischen Medien 149.
Nitrierbäder, Apparatur zur Bestimmung der organischen Substanz 146.
Nitrotoluol, Bestimmung 151.
Nitroverbindungen, Farbreaktionen 151.
Notizen, analytische 255.

Oberflächenkennzahl, Bedeutung für die Beurteilung feiner Staube 239.
Oberflächenreaktionen mit Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff zum Nachweis von Blei und Kupfer 284.
Oberflächenspannungstitration von Seifenlösungen 309.
Öle, Prüfung auf unverseifbare Öle und Paraffin 66. — Elaidinprobe 68. — Bestimmung, in Seifen und Salben 318; im Säureteer 306. — Untersuchung 61. — Sulfonierte, Analyse 67.
Ölfeld, Gerät zur Bestimmung des Benzins von Erdgasen 424.
Ölraffinerie, Neutralölverlust 309.
Oleine in der Textilindustrie 66. Analyse 66.
Opodeldok, Bestimmung von Campher 187.
Optische Methoden 278.
Organe, toxikologischer Nachweis von Cer 76. — Bestimmung, der Milchsäure 449; der Phosphorsäure 373; der Phosphatide 380.
Organische Substanz, Zerstörung bei toxikologischen Untersuchungen 76.
Organo-Quecksilberverbindungen, jodometrische Bestimmung von Quecksilber 148.
Orseille, Nachweis in Lebensmitteln 232.
Oxalat-Ion, Nachweis durch Entfärbung der Indigolösung 413.
Oxalsäure, Nachweis in Citronensäure 366. — Bestimmung, neben Citronensäure 367; des Säuregehaltes von Lösungen mit der Chinhydron-, Antimon- und Tellurelektrode 40; colorimetrische 365; gasometrische 366.
p-Oxyphenyläthanolmethylamin (Sympatol), Bestimmung 368.
Ozon, Bestimmung geringer Mengen 430.

Palladium, mikrochemischer Nachweis mit Rubeanwasserstoff 289.

Palmitinsäure, Bestimmung des Säuregehaltes von Lösungen mit der Chinhydron-, Antimon- und Tellurelektrode 40.
Papier, Untersuchung von Tintenschriftspuren 75.
Paraffin, Bestimmung, in verseifbaren Fetten und Ölen 66; in Fetten 63. — Untersuchung unter der Quarzlampe 64.
Paraldehyd, Prüfung und Reinigung 369.
Pentathionat, mikrochemischer Nachweis 297, 298.
Perjodate, Nachweis mit dem Quecksilbersulfatreagens 129.
Pflanzengewebe, Bestimmung, von β-Carotin und Blattxanthophyll 156; von Magnesium in Aschen 440.
α-Phenylchinolin-β-carbonsäure (Atophan), Bestimmung 369.
Phosphatide, Bestimmung, in Geweben 380; im Blut 381.
Phosphat-Ion, Nachweis in Wasserstoffsuperoxyd 49.
Phosphor, Nachweis in Metallen 126. — Bestimmung, des an Phytin gebundenen Phosphors 382; in biologischem Material 371, 374; in kleinen Blutmengen 375; im Plasma 376; im Harn 376; in Milch 382; in Casein 384; in Glycerophosphaten 383; stufenphotometrische 37; colorimetrische 49; colorimetrische neben Arsen 446.
Phosphorsäure, Bestimmung, neben Arsensäure, Vanadinsäure und Tonerde in Vanadinit 48; im Blutserum 371; im Blut 373, 375; im Plasma 376. — Einfluß von Fluor auf die Fällung mit Molybdänsäure 23, 416.
Photochemische Arbeiten, Lichtfilter 35.
Photoelektrische Analyse mit Wechsellicht 278.
Photoelektrische Apparate 35.
Photometrische Meßmethoden 34.
pH-Wert, Einfluß auf die Fällung von Magnesium, Zink, Kobalt, Nickel, Kupfer und Molybdän in essigsaurer Lösung mit Oxychinolin 221.
Phytinphosphorsäure, Bestimmung in Phytinpräparaten 383.
Phytinpräparate, Bestimmung des Phosphors 382.
Pikrinsäure, Bestimmung 452; von Stickstoff 149. — Trennung von 2, 4, 6-Trinitrobenzoesäure 453.
Pipette für die langsame Verbrennung bei Gasanalysen am glühenden Platindraht 422.
Plasma, Bestimmung, von Phosphor 376; von Phosphatiden 381; von Sulfaten 459.
Platin, mikrochemischer Nachweis mit Rubeanwasserstoff 289.
Platingruppe, mikrochemischer Nachweis mit Rubeanwasserstoff 288.
Polythionsäure, mikrochemischer Nachweis 296.
Portlandzement, Bestimmung von Magnesium 442.
Propionsäure, Bestimmung in Gärgemischen 364.
Propylaldehyd, colorimetrische Bestimmung 86.
Protargol, Bestimmung von Silber 148.
Prüfmaschine für Schmieröle 304.
Pyramidon, Reagens auf Metalle 284.
Pyritschwefel, Bestimmung in Kohlen 234, 235.

Quecksilber, Nachweis 41, 42, 358; mikrochemischer 285, 286; neben Kupfer 286. — Nachweis und Bestimmung 241. — Bestimmung, in Bleilegierungen 216; in Quecksilberverbindungen und pharmazeutischen Quecksilbersalzen 319; jodometrische in Organo-Quecksilberverbindungen 148. — Trennung von den Kationen der zweiten Gruppe 124.
Quecksilberchlorid, Bestimmung von Quecksilber 320.
Quecksilberchlorür, Bestimmung von Quecksilber 319.
Quecksilberjodid, Bestimmung von Quecksilber 320.
Quecksilberjodür, Bestimmung von Quecksilber 320.
Quecksilberöl, Bestimmung von Quecksilber 320.
Quecksilberoxycyanid, Bestimmung von Cyan 150.
Quecksilberoxyd, Bestimmung von Quecksilber 320.
Quecksilberoxydsalbe, Bestimmung von Quecksilber 320.
Quecksilbersalbe, Bestimmung von Quecksilber 320.
Quecksilbersalze, pharmazeutische, Bestimmung von Quecksilber 319.
Quecksilbersulfatreagens, Anwendungen 128.
Quecksilberverbindungen, Bestimmung von Quecksilber 319.

Raffinadekupfer, spektrographische Bestimmung kleiner Mengen Antimon 211.
Rahm, Nachweis von Diacetyl 160.
Rasierseife, Bestimmung des pH-Wertes 310.
Reaktionsfähigkeit von Koksen, Apparatur zur Bestimmung 238.
Reflexionsunterschiede von Metallschichten, Messung 279.
Retentionszahl von Wachs, Bestimmung 64.
Rhodan, argentometrische Titration neben Cyan 21.
Rhodangruppe, Bestimmung in organischen Verbindungen 151.
Rhodanid, argentometrische Titration neben Cyaniden mit Adsorptionsindikatoren 16.
Rhodium, mikrochemischer Nachweis mit Rubeanwasserstoff 288.
Ricinusöl, Bestimmung der Acetylzahl 66.
Röstgase der Schwefelsäure-Industrie, Bestimmung, von Schwefelsäurenebeln 431; von Schwefeldioxyd 432; von Schwefeltrioxyd 432. — Apparatur zur Bestimmung 431.
Roggenmehl, Nachweis in Weizenmehl 159.
Rohmilch, Erkennung in dauererhitzter Milch 455.
Rohtabak, Verteilung von Nicotin 58.
Rubeanwasserstoff, Mikroreagens auf die Elemente der Platingruppe 288.
Ruthenium, mikrochemischer Nachweis, mit Rubeanwasserstoff 288; mit organischen Schwefelverbindungen 289.

Säure, Titrierfehler beim Titrieren mit einer starken Base 391, 396.
Säuregemische, Bestimmung von Sulfat-Ionen mit Natriumrhodizonat als Indikator 38.
Säuregoudron, Untersuchung bei der Schmierölraffination 305.
Säureteer, Bestimmung, der Gesamtacidität 306; der Schwefelsäure 306; der Öle und Harzstoffe 306; des Neutralöls 306; von Wasser 306.
Säurezahl, Bestimmung in Creme 62.
Salbe, Bestimmung von Fett 318.
Salicylsäure, Bestimmung des Säuregehaltes von Lösungen mit der Chinhydron-, Antimon- und Tellurelektrode 40.
Salpetersäure, Kontrolle der Ammoniak-Oxydation bei der Herstellung 302.
Salpetrige Säure, Anwendung von Azofarbstoffen mit Diphenylaminrest als Indikatoren 39.
Salze, vergällte, Prüfung 158. — Organische, Bestimmung, von Natrium und Kalium 148; von Silber 148.
Salzeffekt von Sulfophthaleinindikatoren 38.
Salzsäure, Nachweis in Gegenwart von Brom- und Jodwasserstoff 44. — Bestimmung in Gegenwart von Bromwasserstoff 45.
Salzseen, Bestimmung von Magnesium in Solen von Salzseen 442.
Sandelholz, Nachweis in Lebensmitteln 232.
Saponinhaltige Drogen, Bestimmung des Gehaltes 307.
Saponinpräparate, Bestimmung der Aktivität 307. — Verhalten gegen Tierkohlepulver 307.
Sauerstoff, Nachweis, durch Phosphorescenztilgung der Trypaflavinadsorbate 430; von Spuren 430. — Bestimmung mit alkalischen Trioxybenzol- und Natriumhydrosulfitlösungen 429; gasanalytische neben Kohlensuboxyd, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd 427.
Schäumen von Seifenlösungen 315.
Schaumbeständigkeit von Seifenlösungen 316.
Schaumvolumen von Seifenlösungen 315.
Schaumzahl von Seifenlösungen 315.
Schlacken, chromhaltige, der Chromnickelstahlfabrikation, Analyse 143.
Schmiedeeisen, Bestimmung von Chrom 142.
Schmieröle, Bestimmung der Alterungsbeständigkeit 305. — Prüfmaschine 304.
Schmierölraffination, Untersuchung des Säuregoudrons 305.
Schmutz, Bestimmung in Milch 456.
Schwefel, Nachweis in Metallen 126. — Bestimmung, von Arsen 446; in der Atmosphäre 431; in metallischem Eisen 299; in Kohle 316; in Kohlen und Koksen 234; in Mineralölen 304; in biologischem Material 458; in Serum und Plasma 459; im Hämoglobin des Blutes 460; im Harn 461, 462; im Stuhl 463.

Schwefelchlorür, colorimetrische Bestimmung 37.
Schwefeldioxyd, Bestimmung in Röst- und Kontaktgasen der Schwefelsäure-Industrie 432.
Schwefelfarbstoffe, colorimetrische Bestimmung 151.
Schwefelsäure, Bestimmung in Säureteer 306.
Schwefelsäurenebel, Bestimmung in Röst- und Kontaktgasen der Schwefelsäure-Industrie 431. — Apparatur zur Bestimmung 431.
Schwefeltrioxyd, Bestimmung in Röst- und Kontaktgasen der Schwefelsäure-Industrie 432.
Schwefelwasserstoff, Bestimmung 284; in Gasgemischen 432.
Seife, Bestimmung, des Wassers 307; des Handelswertes 307; des Neutralfettes 308; von Wasserglas 309; der Kieselsäure 309; des p_H-Wertes 310; des freien Alkalis 310, 312; der Fettsäure 318; flüssige, Bestimmung von Glycerin 308. — Alkalität verdünnter wäßriger Seifenlösungen und ihre Beeinflussung durch Zusätze freien Alkalis 312.
Seifenlösung, alkoholische, Bestimmung des Unverseifbaren und Unverseiften 309. — Elektrometrische und colorimetrische p_H-Messung 314, 315. — Schäumen von Seifenlösungen 315. — Verhalten gegen Tierkohlepulver 307. — Oberflächenspannungstitration 309. — Alkalität verdünnter wäßriger Seifenlösungen und Beeinflussung durch Zusätze freien Alkalis 312.
Seifenunterlaugen, Bestimmung von Glycerin 307.
Selen, Tüpfelreaktion 294; neben Tellur 294. — Nachweis in Metallen 126.
Selenocyan, argentometrische Titration neben Cyan 20.
Selenocyanide, potentiometrische Bestimmung neben Cyaniden 189. — Argentometrische Titration neben Cyaniden mit Adsorptionsindikatoren 16.
Serum, Bestimmung, von Phosphor 375; des Lipoidphosphors 377; von Phosphatiden 381; des Sulfats 459.
Silber, mikrochemischer Nachweis 285. — Bestimmung, in Legierungen 268; in Protargol, Argyrol und Collargol 148; objektive, colorimetrische mit Dimethylglyoxim 178. — Spektralanalytische Untersuchung von Blei und Cadmium 210.
Silicate, Bestimmung von Magnesium 442.
Silicium, Bestimmung in niedrig und hoch legierten Stählen mit Perchlorsäure 245; spektralanalytische, in Stahl und Hartguß-Legierung 202; in Aluminium 209.
Silicium-Eisen, spektralanalytische Untersuchung 204.
Soapstockanalyse 308.
Sole von Salzseen, Bestimmung von Magnesium 442.
Sonderstähle, spektralanalytische Bestimmung der Legierungsbestandteile 202.
Spaltbenzine, Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe 71.
Spektralanalyse, qualitative und quantitative 201. — Eignung der Flammenspektralanalyse für chemische und metallographische Untersuchungen 204. — Beseitigung von Fehlern bei Untersuchungen 205. — Überblick über die Entwicklung 280.
Spezialstähle, spektralanalytische Untersuchung von Wolfram 206.
Spiritus-Benzingemische, Bestimmung der Dichte von Benzin 70.
Stahl, Bestimmung, von Chrom, Mangan und Vanadin 46; von Chrom und Vanadin 135, 137, 139, 141; potentiometrische von Chrom 142; spektralanalytische von Silicium 202, 203; korrosionssicherer, Bestimmung der Oxyde von Silicium, Aluminium, Chrom und Titan 143; niedrig und hoch legierte, Bestimmung von Wolfram und Silicium mit Perchlorsäure 245. — Analyse mit dem Spektrographen 203.
Stahlguß, spektralanalytische Bestimmung von Silicium 203.
Staub, Untersuchung 238. — Bedeutung der Oberflächenkennzahl für die Beurteilung 239.
Staubkernauszählung in Luft 238.
Staubsammlung mit Filter aus flüchtigen festen Stoffen 240.
Staubteilchen, Gerät zur Bestimmung in Gasen 422.
Stearine, Analyse 66.
Steinkohlen, Untersuchung 316.

Steinkohlenstaub, Zusammensetzung 239.
Stickstoff, Bestimmung in Pikrinsäure 149.
Stoffe, organische, Bestimmung von Chrom und Mangan 150. — Apparat zur Bestimmung in Nitrierbädern 146.
Strontium, Bestimmung in reinen Strontiumsalzen 363.
Strontiumsalze, Bestimmung von Strontium 363.
Stuhl, Bestimmung des Sulfidschwefels 463.
Sublimate, mikrochemischer Nachweis 285.
Sublimatpastillen, Bestimmung von Quecksilber 320.
Substanzen, organische, Bestimmung, von Spuren Blei und Kupfer in Gegenwart von Eisen 368; von Chrom und Mangan 150. — Organische, Zerstörung bei toxikologischen Untersuchungen 76. — Apparatur, zur Zerstörung 76; zur Bestimmung in Nitrierbädern 146.
Sulfate, Bestimmung, in Plasma 459; in Säuregemischen mit Natriumrhodizonat als Indikator 38.
Sulfatschwefel, Bestimmung in Kohlen 234, 235.
Sulfid-Ion, Bestimmung 284.
Sulfidschwefel, Bestimmung im Stuhl 463.
Sulfonal, Bestimmung 317, 318.
Sulfonalide, chemische und mikrochemische Untersuchung 317.
Sulfophthaleinindikatoren, Salzeffekt 38.
Superphosphate, Einfluß von Fluor auf die Fällung der Phosphorsäure 24, 416.
Superphosphat-Industrie, Bestimmung von Fluor in Lösungen 73.
Suppositorien, Bestimmung des Fettes 318.
Sympatol, Bestimmung 368.

Tabak, Bestimmung, von Nicotin 54, 59; von Aminen 57; der Glimmfähigkeit 60. — Entgiftung und Veredelung 55. — Abspaltung von Nicotin in stark alkalisierten Tabaken 57. — Apparat zum Verrauchen von Tabak 59.
Tabakrauch, Bestimmung, von Nicotin 54, 56, 59; von Ammoniak 57. — Entgiftung und Veredelung 55.
Tellur, Tüpfelreaktion 294; neben Selen 295. — Nachweis in Metallen 126. — Bestimmung in Bleilegierungen 214.
Tellurate, mikrochemischer Nachweis 295.
Tellurelektroden, Anwendung zur Feststellung des Säuregehaltes von Lösungen organischer Säuren 40.
Tellurite, mikrochemischer Nachweis 295.
Terpene, Reaktionen mit Antimontrichlorid 152.
Terpentinöl, Beurteilung 70.
Tetrathionat, mikrochemischer Nachweis 297.
Tetronal, Bestimmung 317, 318.
Thallium, Bestimmung, mit Mercaptobenzthiazol 90; in Bleilegierungen 214.
Thymol, Bestimmung in antiseptischen Flüssigkeiten 319.
Tierische Gewebe, Bestimmung von Magnesium in Aschen 440.
Tintenschriftspuren, Untersuchung 75.
Titan, Nachweis 124, 125. — Bestimmung, mit Tannin 301; in Vanadinit 49. — Trennung und Bestimmung in Ti- und V-haltigen Eisensorten 49. — Spektralanalytische Untersuchung in Aluminium 208, 209.
Titrationen im Ultraviolettlicht mit Fluorescenz-Adsorptionsindikatoren 38. — Konduktometrische, Genauigkeit der graphischen Auswertung 39.
Titrierfehler 390.
Titrierkolben mit drei Elektrodenpaaren für potentiometrische Messungen 273.
Toilettenseife, Bestimmung des pH-Wertes 310.
Toxikologische Untersuchungen, Zerstörung der organischen Substanz 76. — Apparat zur Zerstörung 76.
Treibstoffe, Untersuchung 70.
Trichloräthylen, Reaktionen 370.
2,4,6-Trinitrobenzoesäure, Trennung von Pikrinsäure 453.
Trional, Bestimmung 317, 318.

Trithionat, mikrochemischer Nachweis 297, 298.

Trübungsmesser, photoelektrischer, für die Bestimmung von Blausäure in Lösungen 280.

Ultraviolettlichtquelle, Eignung zur Erregung der Fluorescenz von Mineralien 36.

Unverseifbares, Bestimmung in Fetten 62. — Extraktion aus alkoholischen Seifenlösungen 309.

Unverseiftes, Extraktion aus alkoholischen Seifenlösungen 309.

Urin, Bestimmung, von Alkohol 78; der Milchsäure 449, 451; des Phosphors 376.

Vanadin, Nachweis 124, 125. — Bestimmung, mit Ammonbenzoat 301; in legierten Stählen 46, 135, 137, 138, 139, 141; in Wolframstählen 136, 142; in Vanadinit 48. — Trennung und Bestimmung in Ti- und V-haltigen Eisensorten 49.

Vanadinit, Bestimmung der Phosphorsäure neben Vanadinsäure, Arsensäure und Tonerde 48.

Vaseline, weiße, Prüfung 318.

Verbindungen, organische, Bestimmung, von Metallen 148; der Rhodangruppe 151.

Veredelung von Tabak und Tabakrauch 55.

Vergällungsmittel, Bestimmung in Salzen 158.

Veronal, Reaktionen 452.

Verseifungszahl, Bestimmung, in Mineralölen 303; in Wachsen und Fetten 65.

Verunreinigungen, nichtmetallische, Nachweis in Metallen 126.

Viscosität von geschmolzenem Glas, Bestimmung 75.

Vollmilchpulver, Unterscheidung von Butterpulver 458.

Wachse, Bestimmung, der Retentionszahl 64; der Verseifungszahl 65. — Untersuchung 63; Untersuchung unter der Quarzlampe 64.

Walrat, Säurezahl 62. — Jodzahl 63.

Waschrohr für Gasanalysen 359.

Wasser, mikrochemischer Nachweis von Magnesium und Wasserstoffsuperoxyd 293. — Bestimmung, in Creme 62; in Säureteer 306; in Seifen 307.

Wasserglas, Bestimmung in wasserglashaltiger Seife 309.

Wasserstoff-Ionen-Konzentration, Bestimmung in Seife 310. — Messung 279.

Wasserstoffsuperoxyd, Nachweis von Phosphat-Ion 49; mikrochemischer 293. — Titration neben Oxalsäure (Alkalioxalate) 249.

Wassertoleranz, Bestimmung in Alkohol-Benzingemischen 71.

Weinsäure, optische Bestimmung 448. — Polarimetrische Untersuchung 448.

Weizenmehl, Nachweis von Roggenmehl 159.

Werkstoffe, spektralanalytische Untersuchungen 201.

Wert, potentieller, Bestimmung von Motortreibstoffen 71.

Wismut; Nachweis 41, 42, 357; mikrochemischer 287. — Bestimmung, mit Cinchoninjodid 30; mit Mercaptobenzthiazol 91; in unreinen Erzen und Hüttenprodukten 433; in metallischem Kupfer 434; colorimetrische 437. — Trennung von den Kationen der zweiten Gruppe 124. — Spektralanalytische Untersuchung in Kupfer 210.

Wismutorthophosphat, Löslichkeit 434.

Wolfram, Nachweis 124. — Bestimmung in niedrig und hoch legierten Stählen mit Perchlorsäure 245. — Spektralanalytische Untersuchung in Spezialstählen 206.

Wolframat, Verwendung von Diazofarbstoffen als Indikatoren zur direkten Titration mit Bleinitrat 192.

Wolframstähle, Bestimmung von Chrom und Vanadin 136, 142.

Wollfett, Säurezahl 62. — Jodzahl 63.

Ziegenmilch, Erkennung eines Zusatzes in Kuhmilch 456.

Zigaretten, Verteilung von Nicotin beim Rauchen 57.

Zink, Nachweis 126; mikrochemischer, mit Kaliummercuriselenocyanat 282, 283; mit Pyramidon 284. — Bestimmung, in Magnesiummetall

und Legierungen 301; in Aluminiumlegierungen 51. — Trennung von Blei in Eisenerzen 220. — Einfluß des p_H-Wertes auf die Fällung mit Oxin 222, 223.

Zinkblende, Nachweis von Germanium 126.

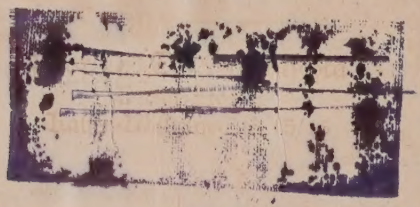
Zink-Kupfer-Legierungen, eisenhaltige, Bestimmung kleiner Mengen Aluminium 49.

Zinn, Nachweis 41, 42, 358; mit Kakothelin 52; mikrochemischer mit Pyramidon 285. — Bestimmung in Legierungen 216. — Trennung von den Kationen der zweiten Gruppe 124. — Spektralanalytische Untersuchung 209; von Verunreinigungen 210. — Einwirkung auf Zinn IV-chlorid 256.

Zinn-Blei-Legierung, spektralanalytische Untersuchung 208.

Zinn IV-chlorid, Einwirkung von metallischem Zinn 256.

Zirkon, Reaktion 346. — Nachweis in Erzen und Mineralien 349.

Zündgeschwindigkeit von Gasgemischen, Errechnung 422.

Zündpunktprüfer zur Untersuchung von Kohlen 237.